«EXERCICES CORRIGES DE STRUCTURE DE LA MATIERE ET DE LIAISONS CHIMIQUES»

Réalisé par les professeurs :

CHERKAOUI EL MOURSLI Fouzia
RHALIB KNIAZEVA Albina
NABIH Khadija

TABLE DES MATIERES

PREFACE

Depuis sa création, l'Organisation islamique pour l'Education, les Sciences et la Culture a accordé une attention particulière, dans le cadre de ses programmes de sciences, à la promotion d'une société fondée sur le savoir scientifique, et ce, afin d'asseoir les bases solides du développement scientifique et technologique.

En effet, le renforcement des capacités dans le domaine de la recherche scientifique et technologique a toujours été une priorité pour l'ISESCO dans ses différents programmes scientifiques, au titre de ses plans d'action à court, moyen et à long terme. Ainsi par une démarche holistique, l'ISESCO œuvre au renforcement des capacités de recherche des universités, des instituts de recherche et des centres d'excellence dans les Etats Membres. Elle appuie la publication et la diffusion d'outils référentiels et didactiques dans plusieurs disciplines, afin d'accompagner la communauté scientifique internationale dans la dissémination des résultats des recherches et des informations les plus récentes.

L'édition des ***Exercices corrigés de structure de la matière et de liaisons chimiques*** est symbolique de cet engagement, et a l'ambition de permettre aux étudiants de première année des facultés des sciences d'acquérir une méthodologie adéquate, pour la solution de problèmes dans une discipline en expansion, en l'occurrence la chimie de l'atome.

L'ISESCO exprime sa gratitude aux auteurs de cet ouvrage, fruit de plusieurs années de recherches appliquées à la faculté des Sciences de l'Université Mohammed V de Rabat, Royaume du Maroc. Elle est particulièrement fière de cette contribution, qui témoigne de la place de la femme musulmane dans la communauté scientifique internationale et de son rôle dans l'éducation scientifique et pédagogique moderne.

L'ISESCO espère que cet ouvrage sera d'une grande utilité pour les étudiants, enseignants et chercheurs des pays membres.

Dr Abdulaziz Othman Altwaijri

Le Directeur Général

AVANT-PROPOS

Cet ouvrage s'adresse principalement aux étudiants de la première année des filières Sciences-Mathématiques-Physique (SMP), Sciences-Mathématiques-Chimie (SMC) et Sciences de la Vie (SVI) des facultés de sciences.

Il tire son originalité de la grande variété d'exercices qu'il propose et de la présentation de corrigés illustrés par des schémas et des figures. Il vise ainsi à aider l'étudiant à acquérir une méthodologie rigoureuse de traitement des problèmes et de bien assimiler les notions acquises dans le cours.

Il comporte cinq chapitres correspondants au cours : «structure de la matière et liaisons chimiques» dispensé en première année des facultés des sciences.

Pour chaque chapitre, nous rappelons les titres des définitions et des notions qui doivent être assimilées. Les corrections détaillées des exercices sont intégrées à la fin de chaque chapitre.

Dans le Chapitre I, nous proposons des exercices de connaissances générales sur la structure de l'atome ainsi que quelques exercices sur les isotopes et les défauts de masse.

Le Chapitre II est consacré au calcul des différents paramètres de l'atome d'hydrogène (rayon, énergie, longueur d'onde du spectre) selon le modèle de Bohr, ainsi que ceux des ions hydrogènoïdes. Le calcul des longueurs d'onde des différentes séries de raies du spectre de l'atome d'hydrogène est également bien détaillé.

Le Chapitre III traite du modèle ondulatoire de l'atome (relation de Louis De Broglie, principe d'incertitude, équation de Schrödinger, fonctions d'onde, orbitales atomiques, etc.). Il permettra notamment aux étudiants d'apprendre à déterminer toutes les structures électroniques des éléments en appliquant les règles de remplissage des électrons dans les différentes couches et sous-couches de l'atome.

Dans le Chapitre IV, la résolution des exercices proposés vise à acquérir le moyen de déterminer la structure électronique d'un atome ainsi que son numéro atomique suivant son classement dans le tableau périodique. Elle permet également de trouver le groupe ou la période auxquels appartient l'atome et de le classer dans le tableau périodique.

Par ailleurs, nous avons estimé nécessaire de rajouter des exercices de calcul des énergies des différentes couches de l'atome pour savoir calculer les énergies d'ionisation.

Enfin, le Chapitre V est consacré aux exercices sur les différentes liaisons chimiques possibles entre les atomes.

Les étudiants apprendront à faire une prévision des liaisons possibles et à mieux cerner les problèmes en traitant des exemples sur des représentations simples de Lewis. Ensuite, afin de déterminer la nature de la liaison et de bien l'imaginer dans l'espace, nous présentons des configurations électroniques spatiales de plusieurs types de molécules diatomiques (AA ou AB). Enfin, des diagrammes énergétiques, donnés dans les corrections, permettent de mieux comprendre la formation des différentes liaisons.

Concernant les molécules polyatomiques, les notions d'hybridation des atomes et de conjugaison des liaisons entre les atomes sont illustrées par des représentations spatiales permettant de mieux comprendre les différentes natures de liaison.

La fin de ce chapitre propose des exercices sur les règles de Gyllespie pour plusieurs molécules complexes. Ils permettront d'utiliser ce procédé de raisonnement simple et efficace pour prévoir leur géométrie.

Nous espérons que cet ouvrage, fruit des travaux d'encadrement et de formation que nous avons menés depuis de nombreuses années à la faculté des sciences de Rabat, sera d'une grande utilité pour les étudiants des premières années des facultés et leur permettra d'acquérir des bases solides en chimie.

Les auteurs

CHAPITRE I

STRUCTURE DE L'ATOME
CONNAISSANCES GENERALES

***<u>Définitions et notions devant être acquises</u>** : Atome - Electron -Proton – Neutron- Nucléon –Isotope- Elément chimique- Nombre d'Avogadro (𝒩) – Constante de Planck (h)- Constante de Rydberg (R_H)- Célérité de la lumière (c) -Masse molaire (M)- Mole - Molécule -Unité de masse atomique - Défaut de masse.*

Exercice I. 1.

Pourquoi a-t-on défini le numéro atomique d'un élément chimique par le nombre de protons et non par le nombre d'électrons?

Exercice I. 2.

Lequel des échantillons suivants contiennent le plus de fer ?

0.2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$
20g de fer
0.3 atome- gramme de fer
$2.5x10^{23}$ atomes de fer

Données : M_{Fe}=56g.mol^{-1} M_S=32g.mol^{-1}

Nombre d'Avogadro 𝒩=6,023. 10^{23}

Exercice I. 3.

Combien y a-t-il d'atomes de moles et de molécules dans 2g de dihydrogène (H_2) à la température ambiante.

Exercice I. 4.

Un échantillon d'oxyde de cuivre CuO a une masse m = 1,59 g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de CuO et d'atomes de Cu et de O dans cet échantillon ?

M_{Cu}= 63,54g.mol^{-1} ; M_O = 16g.mol^{-1}

Exercice I. 5.

Un échantillon de méthane CH_4 a une masse m = 0,32 g.

Combien y a-t-il de moles et de molécules de CH_4 et d'atomes de C et de H dans cet échantillon ?

M_C=12g.mol^{-1}

Exercice I. 6.

Les masses du proton, du neutron et de l'électron sont respectivement de $1{,}6723842.10^{-24}$g, $1{,}6746887.10^{-24}$g et $9{,}109534.10^{-28}$g.

1. Définir l'unité de masse atomique (u.m.a). Donner sa valeur en g avec les mêmes chiffres significatifs que les masses des particules du même ordre de grandeur.

2. Calculer en u.m.a. et à 10^{-4} près, les masses du proton, du neutron et de l'électron.

3. Calculer d'après la relation d'Einstein (équivalence masse-énergie), le contenu énergétique d'une u.m.a exprimé en MeV.
(1eV=$1{,}6.10^{-19}$ Joules)

Exercice I. 7.

$${}^{A}_{Z}X^{q}$$

1. On peut porter des indications chiffrées dans les trois positions A, Z et q au symbole X d'un élément. Que signifie précisément chacune d'elle ?

2. Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou ions suivants : ${}^{19}_{9}F$ ${}^{24}_{12}Mg^{2+}$ ${}^{79}_{34}Se^{2-}$

3. Quatre nucléides A, B, C et D ont des noyaux constitués comme indiquée ci-dessous :

	A	B	C	D
Nombre de protons	21	22	22	20
Nombre de neutrons	26	25	27	27
Nombre de masses	47	47	49	47

Y a t-il des isotopes parmi ces quatre nucléides ?

Exercice I. 8.

Quel est le nombre de protons, de neutrons et d'électrons qui participent à la composition des structures suivantes :

${}^{12}_{6}C$ ${}^{13}_{6}C$ ${}^{14}_{6}C$ ${}^{16}_{8}O$ ${}^{16}_{8}O^{2-}$ ${}^{22}_{13}Al^{3+}$ ${}^{32}_{16}S^{2-}$ ${}^{35}_{17}Cl^{-}$ ${}^{40}_{20}Ca^{2+}$ ${}^{56}_{26}Fe^{3+}$ ${}^{59}_{27}Co$ ${}^{59}_{28}Ni$

Exercice I. 9.

1. Le noyau de l'atome d'azote N (Z=7) est formé de 7 neutrons et 7 protons. Calculer en u.m.a la masse théorique de ce noyau. La comparer à sa valeur réelle de 14,007515u.m.a. Calculer l'énergie de cohésion de ce noyau en J et en MeV.

m_p = 1,007277 u.m.a. m_n = 1,008665 u.m.a.

m_e = 9,109534 10^{-31} kg

$\mathcal{N}$ = 6,023 10^{23} R_H = 1,097 10^7 m^{-1}

h= 6.62 10^{-34} J.s c = 3 10^8 ms^{-1}

2. Calculer la masse atomique de l'azote naturel sachant que :

^{14}N a une masse de 14,007515u.m.a et une abondance isotopique de 99,635%

^{15}N a une masse de 15,004863u.m.a et une abondance isotopique de 0,365%

Exercice I. 10.

Considérons l'élément phosphore P (Z=15) (isotopiquement pur, nucléide $^{31}_{15}P$):

1. Déterminer, en u.m.a et avec la même précision que l'exercice précédant, la masse du noyau, puis celle de l'atome de phosphore.

2. Est-il raisonnable de considérer que la masse de l'atome est localisée dans le noyau ?

3. Calculer la masse atomique molaire de cet élément.

4. La valeur réelle est de 30,9738 g. mol^{-1}. Que peut-on en conclure ?

Exercice I. 11.

L'élément gallium Ga (Z =31) possède deux isotopes stables ^{69}Ga et ^{71}Ga.

1. Déterminer les valeurs approximatives de leurs abondances naturelles sachant que la masse molaire atomique du gallium est de 69,72 $g.mol^{-1}$.

2. Pourquoi le résultat n'est-il qu'approximatif ?

3. Il existe trois isotopes radioactifs du gallium ^{66}Ga, ^{72}Ga, et ^{73}Ga. Prévoir pour chacun son type de radioactivité et écrire la réaction correspondante.

^{69}Ga : 31 protons et 38 neutrons - Isotope stable

^{71}Ga : 31 protons et 40 neutrons - Isotope stable

Exercice I. 12.

L'élément silicium naturel Si (Z=14) est un mélange de trois isotopes stables : ^{28}Si, ^{29}Si et ^{30}Si. L'abondance naturelle de l'isotope le plus abondant est de 92,23%.

La masse molaire atomique du silicium naturel est de 28,085 $g.mol^{-1}$.

1. Quel est l'isotope du silicium le plus abondant ?

2. Calculer l'abondance naturelle des deux autres isotopes.

Exercice I. 13.

L'élément magnésium Mg (Z=12) existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse 24, 25 et 26. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont respectivement : 0,101 pour ^{25}Mg et 0,113 pour ^{26}Mg.

1. Déterminer une valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel.

2. Pourquoi la valeur obtenue n'est-elle qu'approchée ?

CHAPITRE I : Exercices corrigés

Structure de l'atome : Connaissances générales

Exercice I. 1.

Le numéro atomique d'un élément chimique est défini par le nombre de protons car celui-ci ne change jamais contrairement au nombre de neutrons et d'électrons.

Exercice I. 2.

Rappel : Dans une mole, il y a $\mathcal{N}$ particules (atomes ou molécules)

0.2 moles de $Fe_2(SO_4)_3$ correspond à 0,4moles d'atomes (ou atome-gramme) de fer

20g de fer correspond à n= m/M_{Fe} = 20/56 = 0,357 moles d'atomes de fer.

0.3 atome-gramme de fer ou 0,3mole d'atomes de fer.

$2.5x10^{23}$ atomes de fer correspond à n = nombre d'atomes /$\mathcal{N}$

= 0,415 moles d'atomes de fer

C'est ce dernier échantillon qui contient le plus de fer

Exercice I. 3.

$M_H = 1g.mol^{-1}$ nombre de moles : n =m /M

2g de H_2 correspond à n = 2/2 =1 mole de molécules, à $1.6,02310^{23}$ molécules et à $2.6,02310^{23}$ atomes de H.

Exercice I. 4.

Nombre de mole de CuO : n= m/M_{CuO} = 1,59/(63,54+16)= 0,01999 moles

Nombre de molécules de CuO = (m/M_{CuO}) . $\mathcal{N}$= $0,12.10^{23}$ molécules

Nombre d'atomes de Cu = nombre d'atomes de O

= (m/M_{CuO}) .$\mathcal{N}$= $0,12.10^{23}$atomes

Exercice I. 5.

Nombre de mole de CH_4 : n= m/M_{CH4} = 0,32/ (12 + 4)= 0,02moles

Nombre de molécules de CH_4 = n. $\mathcal{N}$ =(m/M_{CH4}) . $\mathcal{N}$= $0,12.10^{23}$ molécules

Nombre d'atomes de C = nombre de molécules de CH_4 =

1.n . $\mathcal{N}$= (m/M_{CH4}) . $\mathcal{N}$= $0{,}12.10^{23}$ atomes

Nombre d'atomes de H= 4 nombre de molécules de CH_4 =

4.n . $\mathcal{N}$= 4 . $0{,}12.10^{23}$ =$0{,}48.10^{23}$ atomes

Exercice I. 6.

1. Définition de l'unité de masse atomique : L'unité de masse atomique (u.m.a.) : c'est le douzième de la masse d'un atome de l'isotope de carbone $^{12}_{6}C$ (de masse molaire 12,0000g)

La masse d'un atome de carbone est égale à : 12,0000g/$\mathcal{N}$

Avec N (nombre d'Avogadro) = 6.023. 1023

1 u.m.a = 1/12 x (12,0000/$\mathcal{N}$) = 1/ $\mathcal{N}$= $1.66030217.10^{-24}$g.

2. Valeur en u.m.a. des masses du proton, du neutron et de l'électron.

m_p = 1,007277 u.m.a. m_n = 1,008665 u.m.a.

m_e = 0,000549 u.m.a.

E (1 u.m.a) = mc^2 = $1{,}66030217.10^{-24}.10^{-3}$ x (3.10^8)2

= $1{,}494271957.10^{-10}$ J

E=$1{,}494271957.10^{-10}/1{,}6.10^{-19}$ (eV) = 934 MeV

Exercice I. 7.

1. A : nombre de masse= nombre de protons +nombre de neutrons

Z : numéro atomique ou nombre de protons

q : nombre de charge =nombre de protons –nombre d'électrons

2.

Element	nombre de masse	Protons	neutrons	électrons
$^{19}_{9}F$	19	9	10	9
$^{24}_{12}Mg^{2+}$	24	12	12	10
$^{79}_{34}Se^{2-}$	79	34	45	36

3. B et C sont des isotopes car ils possèdent le même nombre de protons mais des nombres de masse différents.

Exercice I. 8.

2.

Elément	nombre de masse	protons	neutrons	électrons
$^{12}_{6}C$	12	6	6	6
$^{13}_{6}C$	13	6	7	6
$^{14}_{6}C$	14	6	8	6
$^{18}_{8}O$	18	8	10	8
$^{16}_{8}O^{2-}$	16	8	8	10
$^{27}_{13}Al^{3+}$	27	13	14	10
$^{32}_{16}S^{2-}$	32	16	16	18
$^{35}_{17}Cl^{-}$	35	17	18	18
$^{40}_{20}Ca^{2+}$	40	20	20	18
$^{56}_{26}Fe^{3+}$	56	26	30	23
$^{59}_{27}Co$	59	27	32	27
$^{59}_{28}Ni$	59	28	31	28

Exercice I. 9.

1. **Masse théorique du noyau** :

$m_{théo}$ = 7.1,008665 + 7.1,007277 = 14,111594 u.m.a

1 u.m.a = 1/$\mathcal{N}$(g)

$m_{théo}$ = 14,111594/$\mathcal{N}$= 2,342951021.10^{-23} g = 2,34295.10^{-26} kg

La masse réelle du noyau est inférieure à sa masse théorique, la différence Δm ou défaut de masse correspond à l'énergie de cohésion du noyau.

Défaut de masse : Δm = 14,111594 - 14,007515= 0,104079 u.m.a/noyau = 1,72802589. 10^{-28} kg/noyau

Δm= 0,104079 g/ mole de noyaux

Energie de cohésion : E = Δm c^2 (d'après la relation d'Einstein : équivalence masse –énergie)

1eV= 1,6.10^{-19} J

E = 1,7280.10^{-28} (3 $10^8)^2$ = 15,552.10^{-12} J/noyau = 9,72.10^7 eV/noyau

2. $M_{azote\ naturel}$ = (99,635/100 x 14,007515) + (0,365/100 x 15,004863)

= 14,01g.mol^{-1}

Exercice I. 10.

1. Masse du noyau : $15.m_p + 16.m_n$ = 15. 1,007277 + 16. 1,008665

m_{noyau}= 31,247795 uma=5,1880782.10^{-23} g

Masse de l'atome de phosphore :

15 m_e = 1,36643 .10^{-26} g

m_{at} = 15. m_p + 16. m_n + 15 m_e = 5,18944463.10^{-23}g = 31,256025uma

2. Oui, car : $m_e << m_p + m_n$

3. Masse atomique molaire du phosphore :

M (P)=$m_{at}.\mathcal{N}$= 31,256025 g.mol^{-1}

4. La valeur réelle est de 30,9738 g. mol^{-1}.

Le défaut de masse est : Δm = 31,2560 - 30,9738 = 0,2822 g.mol^{-1}

Le système perd de la masse sous forme d'énergie lors de la formation du noyau (relation d'Einstein $\Delta E=\Delta m.c^2$)

Exercice I. 11.

1. Les deux isotopes de gallium Ga (Z=31) sont notés (1) pour ^{69}Ga et (2) pour ^{71}Ga.

$M = x_1 M_1 + x_2 M_2$ avec $M_1 \approx A_1 = 69$ et $M_2 \approx A_2 = 71$

$69,72 = 69\ x_1 + 71\ x_2$ avec $x_1 + x_2 = 1$

$69,72 = 69\ x_1 + 71\ (1- x_1)$

$x_1 = 0,64$ et $x_2 = 0,36$

64 % de ^{69}Ga et 36 % de ^{71}Ga

2. L'élément naturel est composé de plusieurs isotopes en proportion différente. Sa masse molaire étant la somme de ces proportions molaires, elle ne peut être un nombre entier. Elle n'est donc pas strictement égale au nombre de masse car ce dernier est un nombre entier pour chaque isotope (voir exercice précédent).

3. ^{66}Ga : 31 protons et 35 neutrons - Isotope stable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un défaut de neutrons. Pour se stabiliser, il cherchera à transformer un proton en neutron, il émettra donc de l'électricité positive, c'est un émetteur β^+.

^{72}Ga : 31 protons et 41 neutrons - Isotope Instable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur β^-.

^{73}Ga : 31 protons et 42 neutrons - Isotope Instable

Par comparaison avec les isotopes stables, on constate que cet isotope présente un excès de neutrons. Pour se stabiliser il cherchera à transformer un neutron en proton, il émettra donc de l'électricité négative, c'est un émetteur β^-.

$${}^{66}_{31}Ga \rightarrow {}^{66}_{30}Zn + {}^{o}_{1}e$$
$${}^{72}_{31}Ga \rightarrow {}^{72}_{32}Ge + {}^{o}_{-1}e$$
$${}^{73}_{31}Ga \rightarrow {}^{73}_{32}Ge + {}^{o}_{-1}e$$

Exercice I. 12.

1. La masse d'un atome de silicium Si : $m=M_{Si}/ \mathcal{N} =(28{,}085/ \mathcal{N})$

La masse molaire du silicium est:

M_{Si} = 28,085 g.mol^{-1} =(28,085/ $\mathcal{N}$).$\mathcal{N}$= 28,085 u.m.a.

M≈ 28==>L'isotope 28 est le plus abondant.

2. Appelons **x** l'abondance de l'isotope 29 et **y** celle de l'isotope 30.

Assimilons, fautes de données, masse atomique et nombre de masse pour les trois isotopes.

28,085 = 28 .0,9223 + 29 x + 30 y   2,2606 = 29 x + 30 y

0,9223 + x + y = 1   0,0777 = x + y   y = 0,0777 – x

29 x + 30 (0,0777 - x) = 2,2606

x = 0,0704 = 7,04%   et   y = 0,0073 = 0,73%

Exercice I. 13.

1. Masse molaire atomique du magnésium naturel Mg (Z=12).

Soit $M = \Sigma\, x_i\, M_i$ avec M_i : nombre de masse et x_i la fraction molaire des isotopes.

$x(^{26}Mg) = 0{,}113$ et $M(^{26}Mg) \approx 26$

$x(^{25}Mg) = 0{,}101$ et $M(^{25}Mg) \approx 25$

$x(^{24}Mg) = 1 - x(^{25}Mg) - x(^{26}Mg)$ et $M(^{24}Mg) \approx 24$

$x(^{24}Mg) = 1 - (0{,}101 + 0{,}113) = 0{,}786$

$$M(Mg) = [x(^{24}Mg).M(^{24}Mg)] + [x(^{25}Mg).M(^{25}Mg)] + [x(^{26}Mg).M(^{26}Mg)]$$

$$M(Mg) = (0{,}786 \times 24) + (0{,}101 \times 25) + (0{,}113 \times 26) = 24{,}3 \text{ g.mol}^{-1}$$

2. La masse molaire n'est pas strictement égale au nombre de masse car l'élément naturel est composé de plusieurs isotopes d'abondance différente (voir exercice précédent).

CHAPITRE II

MODELE QUANTIQUE DE L'ATOME
ATOME DE BOHR

Définitions et notions devant être acquises *: Electron-volt (eV) - Quanta- Atome hydrogénoïde- Atome de Bohr- Orbite de Bohr- Absorption- Emission- Constante de Rydberg- Séries spectrales (Lyman, Balmer, Paschen, Brackett et Pfund)- Raie spectrale- Raie limite.*

II. 1. ATOMES HYDROGENOIDES SELON LE MODELE DE BOHR : APPLICATION A L'ION Li

Exercice II. 1. 1.

1. Etablir pour un atome hydrogénoïde (noyau de charge + Ze autour duquel gravite un électron), les formules donnant :

a- Le rayon de l'orbite de rang n.

b- L'énergie du système noyau-électron correspondant à cette orbite.

c- Exprimer le rayon et l'énergie totale de rang n pour l'hydrogénoïde en fonction des mêmes grandeurs relatives à l'atome d'hydrogène.

2. Calculer en eV et en joules, l'énergie des quatre premiers niveaux de l'ion hydrogénoïde Li^{2+}, sachant qu'à l'état fondamental, l'énergie du système noyau-électron de l'atome d'hydrogène est égale à -13,6 eV.

3. Quelle énergie doit absorber un ion Li^{2+}, pour que l'électron passe du niveau fondamental au premier niveau excité.

4. Si cette énergie est fournie sous forme lumineuse, quelle est la longueur d'onde λ_{1-2} du rayonnement capable de provoquer cette transition ?

On donne : Li (Z=3) 1eV= $1,6.10^{-19}$ Joules

h= $6,62.10^{-34}$ J.s c = 3.10^{8} $m.s^{-1}$

II. 2. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE

Exercice II. 2. 1.

1. Le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est composé de plusieurs séries de raies. Donner pour chacune des trois premières séries, les longueurs d'onde de la première raie et de la raie limite. On établira d'abord la formule donnant $1/\lambda_{i-j}$, où λ_{i-j} représente la longueur d'onde de la radiation émise lorsque l'électron passe du niveau n_i au niveau n_j.($n_i > n_j$)

Dans quel domaine spectral (visible, ultra-violet, infra-rouge,…) observe-t-on chacune de ces séries ?

2. La première raie de la série de Brackett du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène a pour longueur d'onde 4,052 μm. Calculer, sans autre donnée, la longueur d'onde des trois raies suivantes.

Exercice II. 2. 2.

Si l'électron de l'atome d'hydrogène est excité au niveau n=5, combien de raies différentes peuvent-elles être émises lors du retour à l'état fondamental. Calculer dans chaque cas la fréquence et la longueur d'onde du photon émis.

Exercice II. 2. 3.

Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2, sur quel niveau l'électron se trouve t-il après cette émission ? λ_1 = 97, 28 nm et λ_2= 1879 nm

Exercice II. 2. 4.

Le strontium peut être caractérisé par la coloration rouge vif qu'il donne à la flamme. Cette coloration est due à la présence dans son spectre, de deux raies visibles à 605 nm et 461 nm. L'une est jaune orangée et l'autre bleue. Attribuer la couleur correspondante à chacune de ces raies et calculer l'énergie et la fréquence des photons correspondants.

Le domaine du visible s'étale approximativement de 400 nm à 800 nm.

L'ordre des couleurs est celui bien connu de l'arc en ciel : VIBVJOR soit Violet - Indigo - Bleu - Vert - Jaune - Orange - Rouge. Le violet correspond aux hautes énergies, aux hautes fréquences et aux faibles longueurs d'onde. Inversement, le rouge correspond aux faibles énergies, aux faibles fréquences et aux grandes longueurs d'onde.

Il est donc facile d'attribuer sa couleur à chaque raie par simple comparaison.

Exercice II. 2. 5.

1. Un atome d'hydrogène initialement à l'état fondamental absorbe une quantité d'énergie de 10,2 eV. A quel niveau se trouve l'électron ?
2. L'électron d'un atome d'hydrogène initialement au niveau n=3 émet une radiation de longueur d'onde λ = 1027 Å. A quel niveau se retrouve l'électron ?

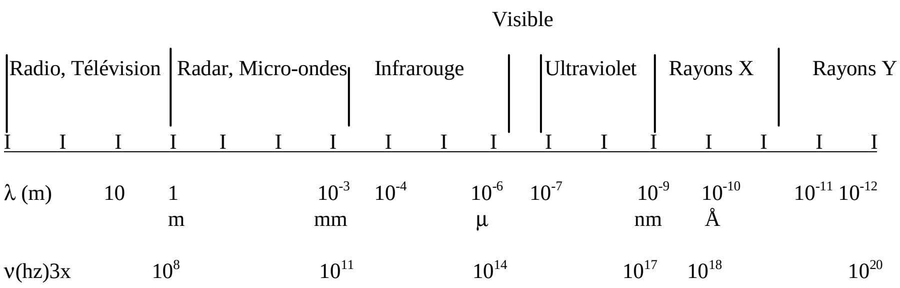
Exercice II. 2. 6.

L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV.

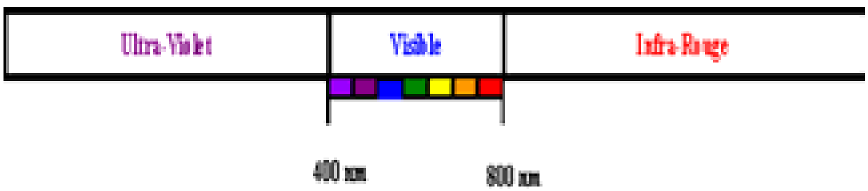
1. Quelle est l'énergie du niveau fondamental ?
2. Un atome d'hélium se trouve dans un état excité. Un de ses électrons se trouve alors au niveau d'énergie égale à-21,4 eV. Quelle est la longueur d'onde de la radiation émise quand cet électron retombe au niveau fondamental ?

Modèle quantique de l'atome : Atome de Bohr

***Rappel** : domaines du rayonnement électromagnétique*

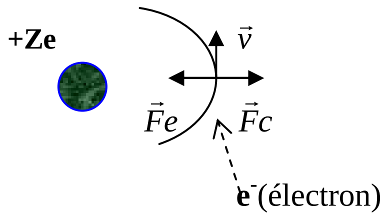


Le domaine du visible, le seul auquel notre œil est sensible, est extrêmement étroit: de 4.10^{-7} à 8.10^{-7} m. A l'intérieur de cet intervalle, la longueur d'onde détermine la couleur perçue.



II. 1. ATOMES HYDROGENOIDES SELON LE MODELE DE BOHR : APPLICATION A L'ION Li^{2+} :

<u>Exercice II. 1. 1.</u>



1. Bilan des forces : Sur l'électron s'exercent deux forces colinéaires et de sens opposés,

Fe (électrostatique) et Fc (centrifuge due au mouvement).

$$Fe = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \qquad \text{et} \qquad Fc = \frac{m_e v^2}{r}$$

Pour que l'électron reste sur une orbite de rayon r, il faut que : $\left|\vec{Fe}\right| = \left|\vec{Fc}\right|$

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r} \qquad \text{Equation } \mathbf{(1)}$$

Selon l'hypothèse de Bohr, le moment cinétique orbital est quantifié :

$$M = m_e v r = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) \qquad \text{Equation } \mathbf{(2)}$$

a- A partir des expressions (1) et (2), on détermine celle du rayon de l'orbite de rang n :

$$r_n = \frac{n^2}{Z}\left(\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m e^2}\right) \qquad \text{Equation } \mathbf{(3)}$$

b- L'énergie totale (E_t) = énergie cinétique (Ec) + énergie potentielle (Ep)

Avec **;** $Ec = \frac{m_e v^2}{2}$ et $Ep = \frac{-Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$

Nous avons **:** L'énergie du système noyau-électron est égale à :

$$E_t = \frac{-Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

En remplaçant le rayon r par son expression **(3),** nous obtenons :

$$E_t = -(\frac{Z^2}{n^2})\ (\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2})$$

c- Si n = 1 et Z = 1 (cas de l'atome d'hydrogène)

Rayon de la première orbite de l'atome d'hydrogène

$$(r_1)_H = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi me^2} = 0{,}53\text{Å}$$

Rayon de l'orbite de rang n des hydrogénoïdes

$$r_n = (\frac{n^2}{Z})(r_1)_H = \left(\frac{n^2}{Z}\right) 0{,}53\ \text{Å}$$

Energie de la première orbite de l'atome d'hydrogène

$$(E_1)_H = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13{,}6eV$$

Energie de l'électron sur une orbite de rang n des hydrogénoïdes

$$E_n = (\frac{Z^2}{n^2})(E_1)_H = (\frac{Z^2}{n^2})(-13{,}6)eV$$

2. Li^{2+} : Z=3 $(E_n)_{Li^{2+}} = \frac{(E_1)_{Li^{2+}}}{n^2}$

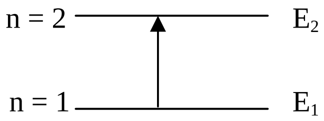
$(E_1)_{Li^{2+}} = (E_1)_H .Z_{Li}^2 = -13{,}6 .(3)^2 = -122{,}4eV$

n=2 → E_2= -30,6eV = -4,9.10^{-18}J

n=3 → E_3= -13,6eV = -2,18.10^{-18}J

n=4 → E_4= -7,65eV = -1,22.10^{-18}J

3. Imaginons la transition entre deux niveaux d'énergie n=1 et n=2 (absorption)



Energie absorbée: **$\Delta E_{1\rightarrow 2}$ = $E_2 - E_1$ = -30,6-(-122,4) = 91,8eV**

4. Conservation de l'énergie $h\upsilon_{1\rightarrow 2} = \Delta E_{1\rightarrow 2} = \frac{hc}{\lambda_{1\rightarrow 2}}$

$$\lambda_{1\rightarrow 2} = \frac{hc}{\Delta E_{1\rightarrow 2}}$$

$\lambda_{1\rightarrow 2}$= (6,62.10^{-34} x 3.10^{8})/ (91,8 x 1,6.10^{-19}) = **1,35.10^{-8}m = 135 Å**.

(Rayonnement dans le domaine de l'ultraviolet**)**

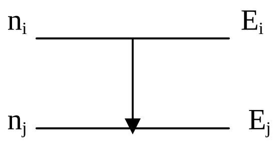
II. 2. SPECTRE D'EMISSION DE L'ATOME D'HYDROGENE

Exercice II. 2. 1.

1. L'énergie du niveau **n**, pour l'hydrogène (Z = 1) est :

$$(E_n)_H = -\frac{me^4}{n^2 8\varepsilon_0^2 h^2} = \frac{(E_1)_H}{n^2}$$

Imaginons la transition entre deux niveaux i (n_i) et j (n_j) avec i >j (émission)



Le photon émis a une longueur d'onde $\lambda_{i\rightarrow j}$ telle que : $|E_j - E_i| = \frac{hc}{\lambda_{i\rightarrow j}}$

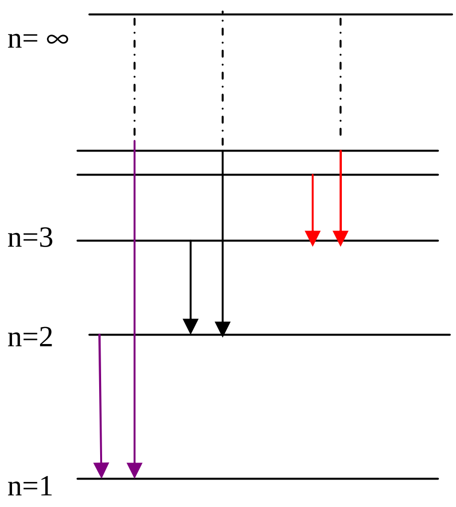
$$\frac{1}{\lambda_{i\rightarrow j}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

La formule est du même type que la formule empirique de Ritz.

En calculant l'expression $\frac{|(E_1)_H|}{hc}$, qui s'identifie à la constante de Rydberg, on trouve la valeur expérimentale :

$$\frac{|(E_1)_H|}{hc} = (13{,}6 \text{ x } 1{,}6.10^{-19}) / (6{,}62.10^{-34} \text{x } 3.10^{8}) = 1{,}096.10^{7}\text{m}^{-1}$$

Série Lyman : transition $\lambda_{i \to j}$ avec j=1 et $i \geq 2$
Série Balmer : transition $\lambda_{i \to j}$ avec j=2 et $i \geq 3$
Série Paschen : transition $\lambda_{i \to j}$ avec j=3 et $i \geq 4$



La première raie de chaque série est : $\lambda_{j+1 \to j}$

La dernière raie (raie limite) de chaque série est : $\lambda_{\infty \to j}$

En appliquant la formule de Ritz, nous obtenons :

Série Lyman : $\lambda_{2 \to 1}$ = 1216 Å..................$\lambda_{\infty \to 1}$ = 912 Å

Domaine ultra-violet

Série Balmer : $\lambda_{3 \to 2}$ = 6565 Å ....$\lambda_{\infty \to 2}$ = 3647 Å

Domaine visible

Série Paschen : $\lambda_{4 \to 3}$ = 18756 Å.........$\lambda_{\infty \to 3}$ = 8206 Å

Domaine infra-rouge

2. Série de Brackett : transition $\lambda_{i \to j}$ avec j = 4 et i ≥ 5

La première raie de la série de Brackett correspond à la transition du niveau $n_5 \rightarrow n_4$ soit $\lambda_{5 \to 4} = 4{,}052\ \mu m$

$$\frac{1}{\lambda_{5\to4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{6\to4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{6^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{7\to4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{7^2}\right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{8\to4}} = \frac{|(E_1)_H|}{hc}\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{8^2}\right)$$

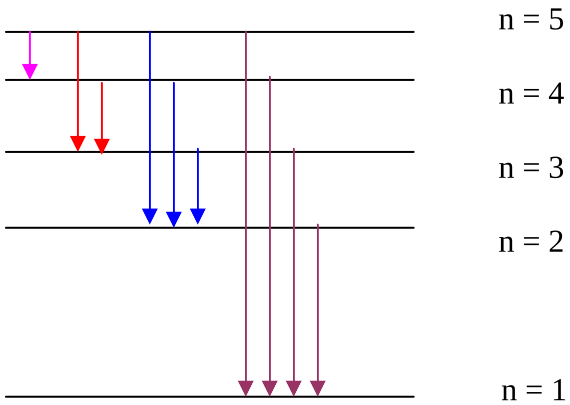
$\lambda_{6\to4} / \lambda_{5\to4}$ ➔ $\boldsymbol{\lambda_{6\to4} = 2{,}626\ \mu m}$

$\lambda_{7\to4} / \lambda_{5\to4}$ ➔ $\boldsymbol{\lambda_{7\to4} = 2{,}166\ \mu m}$

$\lambda_{8\to4} / \lambda_{5\to4}$ ➔ $\boldsymbol{\lambda_{8\to4} = 1{,}945\ \mu m}$

<u>Exercice II. 2. 2.</u>

Dix raies sont possibles lors du retour de l'électron d'hydrogène du niveau excité (n=5) à l'état fondamental (émission).



Pour le calcul de la fréquence et de la longueur d'onde du photon émis, on peut utiliser indifféremment le modèle de Bohr ou la formule empirique de Ritz

<u>Modèle de Bohr</u> : $E_n = \frac{(E_1)H}{n^2}$

<u>Formule de Ritz :</u> $\frac{1}{\lambda_{i \to j}} = R_H(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2})$

$$\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right| = \left|\frac{(E_1)_H}{n_j^2} - \frac{(E_1)_H}{n_i^2}\right| = \left|(E_1)_H\right|(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2})$$

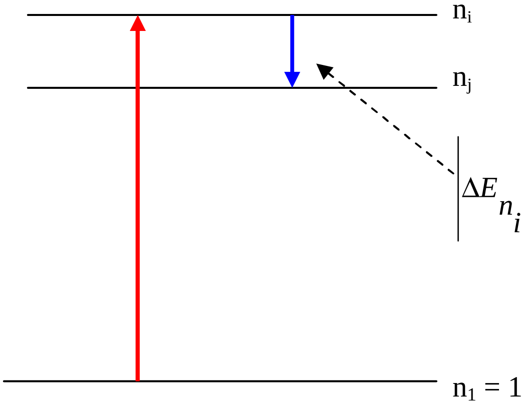
$\Delta E = h \cdot \nu$ et $\nu = c/\lambda$

$(E_1)_H = -2{,}18 \ 10^{-18}$ J = -13,6 eV

Raie - Transition	Energie (J)	Fréquence (10^{15} Hz)	Longueur d'onde (nm)	Domaine spectral	Série
5→4	4,905 10^{-20}	0,074	4049	I.R	Bracket
5→3	1,55 10^{-19}	0,23	1281	I.R	Paschen
5→2	4,58 10^{-19}	0,69	433,8	Visible	Balmer
5→1	2,09 10^{-18}	3,16	94,9	U.V	Lyman
4→3	1,06 10^{-19}	0,16	1874	I.R	Paschen
4→2	4,09 10^{-19}	0,62	486	Visible	Balmer
4→1	2,04 10^{-18}	3,09	97,2	U.V	Lyman
3→2	3,02 10^{-19}	0,46	656	Visible	Balmer
3→1	1,93 10^{-18}	2,93	102,5	U.V	Lyman
2→1	1,63 10^{-18}	2,5	121,5	U.V	Lyman

Exercice II. 2. 3.

Imaginons la transition entre deux niveaux n=1 et n_i (absorption) et la transition entre deux niveaux i (n_i) et j (n_j) avec i > j (émission)



$$\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right| = \frac{hc}{\lambda_2} \quad \text{(Emission)}$$

$$\Delta E_{1\to n_i} = \frac{hc}{\lambda_1} \quad \text{(Absorption)}$$

$$\Delta E_{1\to n_i} = \frac{hc}{\lambda_1} = \left|(E_1)_H\right|(1-\frac{1}{n_i^2}) \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_1} = \frac{\Delta E_{1\to n_i}}{hc} = \frac{\left|(E_1)_H\right|}{hc}(1-\frac{1}{n_i^2}) = R_H(1-\frac{1}{n_i^2})$$

$$\frac{1}{\lambda_1 R_H} = (1-\frac{1}{n_i^2}) = \frac{1}{1{,}097.10^7\, x\; 97{,}28.10^{-9}} = 0{,}937$$

$$\frac{1}{n_i^2} = 1-0{,}937 = 0{,}0629 \Rightarrow n_i^2 = 15{,}89 \Rightarrow n_i = 4$$

$$\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right| = \frac{hc}{\lambda_2} = \left|(E_1)_H\right|(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2})$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_2} = \frac{\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right|}{hc} = \frac{\left|(E_1)_H\right|}{hc}(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}) = R_H(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2})$$

$$\frac{1}{\lambda_2 R_H} = (\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}) = \frac{1}{1{,}097.10^7\, x\, 1879.10^{-9}} = 0{,}0485 \quad \Rightarrow \quad n_j^2 = 9{,}009 \Rightarrow n_j = 3$$

Exercice II. 2. 4.

Calcul de la fréquence (ν) et de l'énergie (ΔE) des photons

$\nu = c / \lambda$ et $\Delta E = h\,\nu = h\,c / \lambda$

Raie 1 : λ_1 = 605 nm

$$\upsilon_1 = \frac{3.10^8}{605.10^{-9}} = 4{,}96.10^{14}\,Hz$$

$\Delta E_1 = 6{,}62\,.10^{-34}\,.4{,}96.\,10^{14} = = 3{,}28\ 10^{-19}$ J

Couleur jaune orangée (longueur d'onde élevée, fréquence et énergie faibles)

Raie 2 : λ_2 = 461 nm

$$\upsilon_2 = \frac{3.10^8}{461.10^{-9}} = 6{,}51.10^{14}\,Hz$$

$\Delta E_2 = 6{,}62\,.10^{-34}\ .\ 6{,}51.10^{14} = = 4{,}31\ 10^{-19}$ J

Couleur bleue (longueur d'onde faible, fréquence et énergie élevées)

Exercice II. 2. 5.

1.Energie absorbée: $\Delta E_{n_j \to n_i} = \frac{(E_1)_H}{n_i^2} - \frac{(E_1)_H}{n_j^2} = (E_1)_H \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)$

Etat fondamental : n_j=1 donc $\frac{\Delta E_{n_j \to n_i}}{(E_1)_H} = \left(\frac{1}{n_i^2} - 1\right)$

$$\frac{1}{n_i^2} = \frac{\Delta E_{n_j \to n_i}}{(E_1)_H} + 1 = 1 - \left(\frac{10{,}2}{13{,}6}\right) = 0{,}25$$

$n_i^2 = 4$ **$n_i = 2$**

L'électron se trouve au niveau 2

2. Longueur d'onde de radiation émise : λ = 1027 Å= 1027 10^{-10} m

$$|\Delta E| = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}62.10^{-34}\,x\,3.10^8}{1027.10^{-10}} = 1{,}934.10^{-18}\,J = 12{,}086\,eV$$

$$\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right| = \frac{hc}{\lambda_2} = \left|(E_1)_H\right|\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda_2} = \frac{\left|\Delta E_{n_i \to n_j}\right|}{hc} = \frac{\left|(E_1)_H\right|}{hc}\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right) = R_H\left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$

ici $n_i = 3$ et $n_j = 1$

L'électron retombe au niveau fondamental.

Exercice II. 2. 6.

1. L'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium est 24,6 eV :

$${}_2He \rightarrow {}_2He^+ + 1e^-$$

Lors d'une ionisation, l'électron passe de l'état fondamental à l'état excité : $I = E_\infty - E_1$

$E_\infty = 0$, donc $E_1 = -24{,}6$ eV

2 L'énergie émise est: $\Delta E_{2\to1} = E_1 - E_2$

$\Delta E_{2\to1} = -24{,}6 + 21{,}4 = -3{,}2$ eV $= -5{,}12\ 10^{-19}$ J

$$\left|\Delta E\right| = \frac{hc}{\lambda}$$

La longueur d'onde la radiation émise est:

$$\lambda = \frac{hc}{\left|\Delta E\right|} = \frac{6{,}62.10^{-34}.3.10^{8}}{5{,}12.10^{-19}} = 3{,}88.10^{-7}\ m = 388\ nm$$

CHAPITRE III

MODELE ONDULATOIRE DE L'ATOME

<u>Définitions et notions devant être acquises</u> *: Effet photoélectrique -Photon - Longueur d'onde - Dualité onde-corpuscule -Electron-Volt (eV) - Relation de Louis de Broglie- Principe d'incertitude- Equation de Schrödinger- Probabilité de présence- Fonction d'onde- Fonction radiale et fonction angulaire- Densité radiale- Condition de normalisation- Nombres quantiques (n, l, m, et m_s)- Case quantique -Orbitales atomiques (s, p, d, f)- Structure électronique - Règle de Hund- Règle de Pauli- Règle de Klechkowski*.

III. 1. Postulat de Louis de Broglie

<u>Exercice III. 1. 1.</u>

1. Quelle est la dimension de la quantité : h/mv ?

2. Quelle est la longueur d'onde associée ?

- à un électron dont l'énergie cinétique est de 54 eV ;
- à une balle dont la vitesse est de $300 m.s^{-1}$ et dont la masse est de 2g.
- à un proton accéléré sous une différence de potentiel de 1 MV (10^6V).

Données : masse de l'électron : $m_e = 9,109.10^{-31}$ kg

masse du proton: $m_p = 1,672x10^{-27}$kg

constante de Planck : h = 6.62 10^{-34}Js

3. Quelle est la condition pour qu'un électron engendre sur une trajectoire circulaire, une onde stationnaire ? Peut-on en déduire la condition de quantification de Bohr ?

III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

<u>Exercice III. 2. 1</u>.

Appliquer le principe d'Heisenberg aux deux systèmes suivants :

1. Un électron se déplaçant en ligne droite (Δx = 1Å). Calculer Δv.

2. Une bille de masse 10g se déplaçant en ligne droite ($\Delta x = 1\mu m$). Calculer $m\Delta v$.

III. 3. Fonction d'onde

<u>Exercice III. 3. 1</u>.

L'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène a pour expression :

$$\Psi = N_{1s}\, e^{\frac{-r}{a_0}}$$

1. Exprimer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'un volume compris entre les sphères r et r + dr.
2. Définir la densité de probabilité de présence radiale.
3. Quel est le rayon r de la sphère sur laquelle la densité de probabilité de présence est maximale ?
4. Calculer la probabilité de présence de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon 0,2 a_0 et au-delà de cette sphère.

On donne : $\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \dfrac{n!}{\alpha^{(n+1)}}$ avec $\alpha > 0$ et n entier ≥ 0

III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques

Exercice III. 4. 1.

1. En utilisant les relations entre les trois nombres quantiques n, l et m, déterminer le nombre d'orbitales dans les trois premiers niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène.
2. Montrer que le nombre maximum d'électrons que peut contenir la couche de nombre quantique **n** est égale à $\mathbf{2n^2}$.
3. Donner la désignation usuelle des orbitales suivantes : $\boldsymbol{\Psi_{3,0,0}}$; $\boldsymbol{\Psi_{3,2,0}}$; $\boldsymbol{\Psi_{2,1,-1}}$.

Exercice III. 4. 2.

1. Énoncer les règles et principes qui permettent d'établir la structure électronique d'un atome.
2. Caractériser le type d'orbitale atomique pour chaque combinaison des nombres quantiques, et donner une représentation spatiale pour les orbitales s et p.
3. Justifier l'inversion énergétique des orbitales atomiques 3d - 4s.

Exercice III. 4. 3.

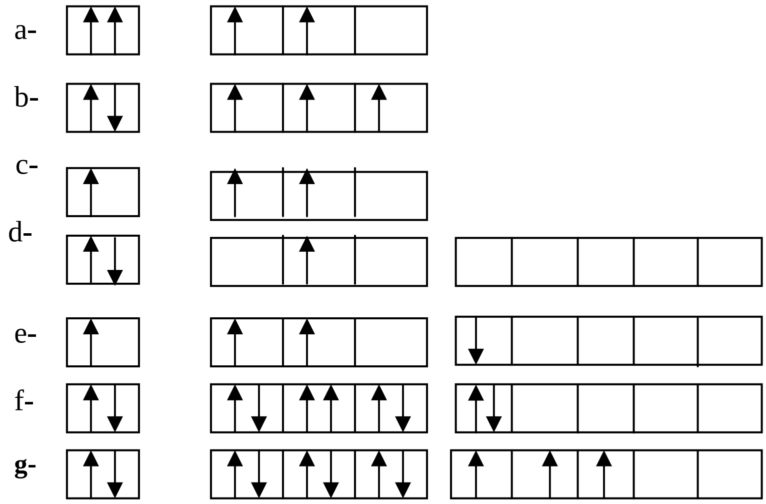
Soient les structures électroniques suivantes :

$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^1$
$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^7 \quad 3s^2$
$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^5 \quad 3s^1$
$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 2d^{10} \quad 3s^2$
$1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^{10} \quad 3f^6$

Lesquelles parmi ces structures, celles qui sont à l’état fondamental, celles qui sont à l’état excité et celles qui sont inexactes.

Exercice III. 4. 4.

Parmi les structures électroniques suivantes, quelles sont celles qui ne respectent pas les règles de remplissages. Expliquer.



Exercice III. 4. 5.

Quel est le nombre des électrons de valence du vanadium V (Z=23) et du gallium Ga (Z=31) ? Donner les quatre nombres quantiques de ces électrons de valence.

CHAPITRE III : Exercices corrigés

Modèle ondulatoire de l'atome

III. 1. Postulat de Louis de Broglie

D'après Louis de Broglie, le mouvement de toute particule matérielle peut être assimilé à un processus ondulatoire. La longueur de l'onde associée à cette particule est appelée «onde de Broglie». Elle est donnée par la relation : $\lambda = h/mv$

Exercice III. 1.

1. La constante de Planck **h** a la dimension d'un travail fois temps.

[Travail] = [Force x distance]= F x L

F = M γ = MV/T

V = L/T

=>[Travail] = MVL/T= ML^2T^{-2} → Unité du travail = $kg.m^2.s^{-2}$

Donc h ($kg.m^2.s^{-1}$) $\Rightarrow \frac{h}{mv}(\frac{kg.m^2.s^{-1}}{kg.m.s^{-1}})m$

La quantité $\frac{h}{mv}$ a la dimension d'une longueur.

2. $E_{cinétique} = \frac{mv^2}{2}$ et $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{(2m.E_c)^{1/2}}$

Pour l'électron : $\lambda = \frac{6,62.10^{-34}}{[2.(9,109.10^{-31}).(541,6.10^{-19})]^{1/2}} = 0,1668.10^{-9} m = 1,67 Å$

λ(électron) = 1,67 Å =>Pour l'électron, la longueur d'onde associée est de l'ordre des dimensions des particules atomiques.

λ(balle) = $1,1.10^{-23}$ Å => Pour la balle, la longueur d'onde associée λ est non observable. Il n'y a pas de signification physique à l'échelle macroscopique. Le postulat de Broglie n'est pas applicable dans ce cas.

λ(proton) = 9.10^{-5} Å => Pour le proton, la longueur d'onde associée λ est de l'ordre des dimensions des problèmes nucléaires.

4. L'onde associée à l'électron sera stationnaire si après avoir effectué un tour, l'électron est dans un même état vibratoire.

Pour cela, il faudrait que la circonférence de la trajectoire soit égale à un nombre entier fois la longueur d'onde.

$$2\pi.r = n\lambda = \frac{nh}{mv} \quad \Rightarrow \quad mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

Condition de quantification de Bohr.

III. 2. Principe d'incertitude d'Heisenberg

D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, il est impossible de déterminer avec précision simultanément la position de la particule et sa quantité de mouvement (ou impulsion).

La relation d'incertitude obéit à la relation : $\Delta p_X.\Delta x \geq \frac{h}{2\pi}$

Δx est l'incertitude sur la position

Δp_x l'incertitude sur la quantité de mouvement.

<u>Exercice III. 2. 1</u>.

Suivant une ligne droite, on a :

$$\Delta p_X.\Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \quad \Rightarrow \Delta v \geq \frac{h}{2\pi.m.\Delta x} \quad et \quad \Delta x \geq \frac{h}{2\pi.m.\Delta v}$$

1. Pour l'électron : Δx= 1 Å $=10^{-10}$ m et $m_e=9,109.10^{-31}$kg

$$\Delta v \geq \frac{6,62.10^{-34}}{2.\,(3,14)\,.\,(9,109.10^{-31})\,.\,10^{-10}} = 1,16.10^{6}\, m.s^{-1}$$

$\Delta v \geq 1,16.10^{6}\ ms^{-1}$

A l'échelle atomique, l'incertitude sur la vitesse (Δv) est très importante.

2. Pour la bille : $\Delta x = 1\mu m = 10^{-6}$ m et $m = 10g = 10.10^{-3}$ kg

$\Delta v \geq 1{,}05.10^{-26} ms^{-1}$ Cette incertitude est trop faible (non mesurable).

Le principe d'Heisenberg n'a pas de sens physique à l'échelle macroscopique.

<u>Conclusion</u> : On ne peut mesurer simultanément la position et la vitesse d'une particule atomique. Ainsi, la position d'un électron, possédant une quantité de mouvement bien déterminée, ne sera définie qu'avec une certaine incertitude. On décrira donc sa présence dans un domaine de probabilité de présence et non pas par sa position sur une orbite.

III. 3. Fonction d'onde

<u>Exercice.III. 3. 1</u>.

L'onde associée à un électron est une onde stationnaire. Son amplitude en chaque point de l'espace est indépendante du temps. Elle est donnée par une fonction mathématique appelée fonction d'onde ou orbitale

Ψ : fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$

La fonction d'onde Ψ n'a pas de signification physique.
Par contre, la valeur en un point de son carré Ψ^2 (ou du carré de son module $|\Psi^2|$, si c'est une fonction complexe) détermine la probabilité dP de trouver l'électron dans un volume dv autour de ce point.

La probabilité de présence en un point : $|\Psi_{1s}|^2$

Dans un volume dv : $dP = |\Psi_{1s}|^2\, dv$

Le rapport dP/dv est appelé ***densité de probabilité*** de présence de l'électron au point considéré (ou ***densité électronique)***.

Dans une sphère $dv = r^2 \sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, dr = 4\,\pi\, r^2 dr$

$0 < \theta < \pi$ $\quad 0 < \varphi < 2\pi$ $\quad 0 < r < r+dr$

$$d\,\text{Pr} = |\Psi_{1s}|^2 dv = 4\pi r^2 |\Psi_{1s}|^2 dr$$

1. La probabilité de présence dans un espace limité par deux sphères de rayon r et r+dr :

$$P_{r\to r+dr} = \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_r^{r+dr} r^2 \Psi_{1s} \Psi_{1s}^* \,dr$$

$$= 4\pi \int_r^{r+dr} r^2 \Psi_{1s}\, \Psi_{1s}^* \,dr$$

2. La probabilité de présence radiale:

$$d\,\mathrm{Pr} = \left|\Psi_{1s}\right|^2 dv = 4\pi r^2 \left|\Psi_{1s}\right|^2 dr$$

=> La densité de probabilité radiale est $D_r = \frac{dP_r}{dr} = 4\pi r^2 \left|\Psi_{1s}\right|^2$

Avec $\Psi_{1s} = N_{1s}\, e^{\frac{-r}{a_0}}$, nous obtenons $D_r = 4\pi\, r^2\, N_{1s}^2\, e^{\frac{-2r}{a_0}}$

3. Le rayon de la sphère sur laquelle la densité de probabilité est maximale, correspond à $D_r^{'} = \frac{dD_r}{dr} = 0$

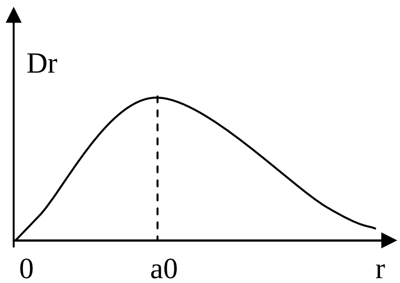
$$D_r^{'} = \frac{dD_r}{dr} = 8\pi N_{1s}^2\, r(1 - \frac{r}{a_0}) e^{\frac{-2r}{a_0}}$$

$$D_r^{'} = 0$$

$$\Rightarrow r = 0 \quad \Rightarrow D_0 = 0$$

$$\Rightarrow r = a_0 \quad \Rightarrow D_{a_0} = 4\pi a_0^2 N_{1s}^2 e^{-2}$$

$$\Rightarrow r = \infty \quad \Rightarrow D_\infty \to 0$$



Dr est maximale pour r = a_0 = 0,53 Å(rayon de l'atome de Bohr); car la dérivée s'annule et change de signe en ce point.

4. A l'intérieur de la sphère de rayon r = 0,2 a_0

Le Calcul de $\mathbf{N_{1s}}$ est donné par les conditions de normalisation :

$$\int \left|\Psi_{1s}\right|^2 dv = 4\pi N_{1s}^2 \int_0^\infty r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = 1$$

$$\text{Or} \int_0^\infty r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \Rightarrow N_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \Rightarrow \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

La probabilité à l'intérieur de la sphère de rayon 0,2 a_0

$$P_{0,2a_0} = \int_0^r 4\pi r^2 \left|\Psi_{1s}\right|^2 dr = \frac{4}{a_0^3}\int_0^r r^2 e^{\frac{-2r}{a_0}} dr = \frac{4}{a_0^3}\left(\frac{-a_0 r^2}{2} - \frac{a_0^2 r}{2} - \frac{a_0^2}{4}\right)e^{\frac{-2r}{a}}$$

$$r = 0,2a_0 \Rightarrow P_{0,2a_0} = 0,008$$

Au delà de la sphère P = 1 - P $_{0,2a_0}$ = 0,992

III. 4. Nombres quantiques et structures électroniques :

Exercice III. 4. 1.

1. La fonction d'onde dépend de trois nombres quantiques n, l, m.

Sa désignation usuelle est $\mathbf{\Psi_{n,l,m}}$

n : (nombre entier ≥1) : nombre quantique principal

Ce nombre, lié à la quantification de l'énergie**,** détermine le niveau d'énergie ou la couche associée à l'électron.

Pour n = 1, nous avons la couche 1 ou couche appelée « K »
Pour n = 2, nous avons la couche 2 ou couche appelée « L »
Pour n = 3, nous avons la couche 3ou couche appelée « M ».

l : nombre quantique secondaire (0≤ l ≤ n-1).

Ce nombre détermine la forme générale de l'orbitale, c'est à dire de la région dans laquelle l'électron se déplace(ou configuration spatiale).

Les électrons ayant la même configuration spatiale sont regroupés en sous-couches.

Ce nombre quantique secondaire, lié à la quantification du moment cinétique orbital total, définit donc la sous couche.

Pour des raisons historiques, les valeurs l= 0, 1, 2 et 3 sont désignées respectivement par les orbitales de type s, p, d et f.

Exemple :

Pour n=1, l= 0, la fonction $\Psi_{1, 0, m}$ est appelée « orbitale 1s »
Pour n=2, l= 1, la fonction $\Psi_{2, 1, m}$ est appelée « orbitale 2p »

Type d'orbitale	s	p	d	f
l	0	1	2	3

m : nombre quantique magnétique ($-\mathbf{l} \leq m \leq +\mathbf{l}$).

Le nombre quantique magnétique est lié à la quantification de la projection suivant l'axe oz du vecteur moment cinétique orbital.

Ce nombre m détermine l'orientation d'une configuration spatiale par rapport à un axe défini par l'action d'un champ magnétique.

Il définit ainsi le nombre d'orbitales de même type.

Il peut prendre les valeurs de **-l** à +**l** :

$$m= -\mathbf{l}, (-\mathbf{l} +1), \ldots..0,\ldots ,(\mathbf{l}-1), +\mathbf{l}$$

Exemple :

n =1 ; **l** = 0 ; m = 0 une seule orbitale de type s : 1s
n =2 ; **l** = 0 ; m = 0 une seule orbitale de type s : 2s
l = 1 ; m = -1, 0, 1 trois orbitales de type p : 2px ,2py, 2pz

Cependant ces trois nombres quantiques ne déterminent pas complètement le mouvement des électrons dans l'atome.

En effet l'électron tourne autour de lui-même. Il est assimilé à un barreau aimanté, ayant un pôle nord et un pôle sud.

Ce mouvement est appelé « spin ». C'est le quatrième nombre quantique appelé « nombre quantique magnétique de spin »noté « $\mathbf{m_s}$ » qui spécifie la direction du spin dans l'espace.

$\mathbf{m_s}$: nombre quantique magnétique de spins (m_s=±1/2) qui quantifie le moment cinétique propre à l'électron.

n	l	m	orbitale
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}$ (1s)
2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$ (2s)
	1	-1	$\Psi_{2,1,-1}$ (2px)
		0	$\Psi_{2,1,0}$ (2py)
		1	$\Psi_{2,1,1}$ (2pz)
3	0	0	$\Psi_{3,0,0}$ (3s)
	1	-1	$\Psi_{3,1,-1}$ (3px)
		0	$\Psi_{3,1,0}$ (3py)
		1	$\Psi_{3,1,1}$ (3pz)
	2	-2	$\Psi_{3,2,-2}$ (3d)
		-1	$\Psi_{3,2,-1}$ (3d)
		0	$\Psi_{3,2,0}$ (3d)
		1	$\Psi_{3,2,1}$ (3d)
		2	$\Psi_{3,2,2}$ (3d)

Dans la couche n = 1, nous avons une orbitale atomique (O.A) => $n^2 = 1$
Dans la couche n = 2, nous avons quatre orbitales atomiques => $n^2 = 4$
Dans la couche n = 3, nous avons neuf orbitales atomiques => $n^2 = 9$

2. Le nombre d'O.A pour chaque valeur de n (ou niveau) est de n^2.

Dans chaque orbitale, nous avons deux électrons au maximum. Donc le nombre d'électrons maximum que peut contenir la couche de nombre quantique est égal à $2n^2$. (Ceci n'est plus valable pour n>4).

3. La fonction d'onde **(**ou orbitale) est déterminée par trois nombres quantiques n, l et m.

$\Psi_{3,0,0}$ => $\Psi_{n,l,m}$ => n = 3, l = 0 (orbitale s) et m = 0 => orbitale 3s
$\Psi_{3,2,0}$ => $\Psi_{n,l,m}$ => n = 3, l = 2 (orbitale d) et m = 0 => orbitale 3d
$\Psi_{2,1,-1}$ => $\Psi_{n,l,m}$ => n = 2, l = 1 (orbitale p) et m = -1 => orbitale 2p

Exercice III. 4. 2.

1. Les règles de remplissage électronique sont :

- Règle de stabilité : les électrons occupent les niveaux d'énergie les plus bas.
- Règle de Pauli : principe d'exclusion : Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir leurs quatre nombres quantiques tous identiques. Autrement dit, dans une case quantique, les électrons doivent avoir des spins anti parallèles.
- Règle de Hund : L'état électronique fondamental correspond à un maximum de spins parallèles. La multiplicité des spins est maximale.
- Règle de Klechkowski : Le remplissage des sous couches se fait dans l'ordre de (n + l) croissant.

Si, pour deux sous couches, cette somme est la même, celle qui a la plus petite valeur de n se remplit la première.

Exemple :

Pour l'orbitale 2p ; (n + l) = 2+1= 3
Pour l'orbitale 3s ; (n + l)=3+0 =3
Dans ce cas, l'orbitale 2p se remplit avant l'orbitale 3s.

Règle de Klechkowski

Valeur de l / Sous couche — Couche n		0 s	1 p	2 d	3 f
K	1	1s			
L	2	2s	2p		
M	3	3s	3p	3d	
N	4	4s	4p	4d	4f
O	5	5s	5p	5d	5f
P	6	6s	6p	6d	6f
Q	7	7s	7p	7d	7f

L’ordre de remplissage en fonction de l’énergie croissante: 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s……..

La règle de Klechkowski est aussi appelée« règles des diagonales » : l’ordre de remplissage est celui qu’indiquent les flèches en commençant par le haut.

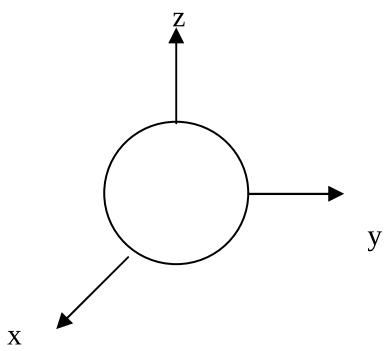
2. ***Orbitale de type s***

Lorsque l = 0, nous sommes en présence d'une orbitale type s.

Il y a une seule orbitale puisqu'il n'y a qu'une valeur possible de m (m = 0) et aucune orientation préférentielle.

L'orbitale s est donc une sphère centrée sur le noyau.

Le rayon de la sphère dépend du nombre quantique n et augmente avec ce dernier.



Représentation spatiale de l’orbitale de type **s**

Les orbitales de type p :

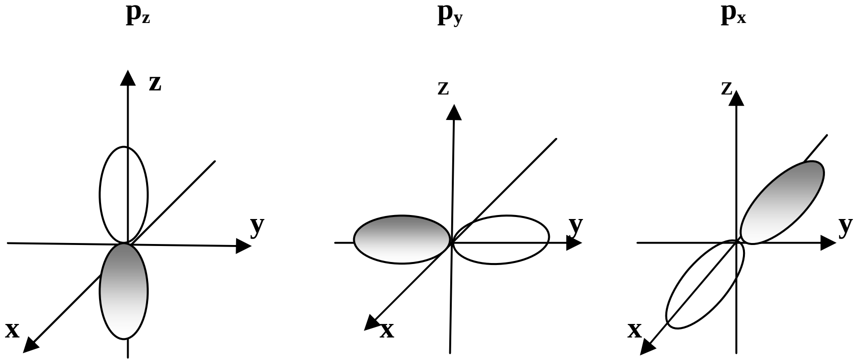
Lorsque l = 1, nous sommes en présence d'orbitales de type p.

Il y a trois orbitales puisqu'il y a trois valeurs possibles de m (m = -1, 0, +1).

Les orbitales p n'ont plus une symétrie sphérique.

Les figures ci-dessous présentent les vues perspectives de ces orbitales selon les trois directions x, y, et z de l'espace.

Ces orbitales ont des symétries axiales.



3. Au cours du remplissage, l'orbitale 4s se remplit avant celle des 3d car son énergie est plus faible.

D'après la règle de Klechkowski, nous avons :

3d :(n + l) = (3+2)=5

4s : (n + l) = (4+0)= 4

L'orbitale 4s a la plus petite valeur de (n+l). Elle se remplit la première.

<u>Exercice III. 4. 3.</u>

$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^1$	Etat fondamental
$1s^2$	$2s^2$	$2p^7$	$3s^2$	Etat inexacte (6 électrons au maximum sur p)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^5$	$3s^1$	Etat excité
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$2d^{10}$ $3s^2$	Etat inexacte (pas d'orbitale d pour n=2)
$1s^2$	$2s^2$	$2p^6$	$3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $3f^6$	Etat inexacte (pas d'orbitale f pour n=3)

<u>Exercice III. 4. 4.</u>

a) Etat inexacte : il faut que les deux spins soit opposés (règle de Pauli).

b) Etat fondamental c) Etat excité

d) Etat fondamental e) Etat excité

f) Etat inexacte. La règle de Hund et le principe de Pauli ne sont pas respectés (voir exercice III. 4. 2)

g) Etat fondamental

<u>Exercice III. 4. 5.</u>

V (Z=23) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\underline{\mathbf{4s^2\ 3d^3}}$ d'après la règle de Klechkowski

$1s^2\ 2s^2$ 2p6 $3s^2\ 3p^6$ $\underline{\mathbf{3d^3\ 4s^2}}$ d'après la disposition spatiale

<u>Remarque</u> : En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure serait la suivante :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{3d^5}$

Cette structure est inexacte.

Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante.

Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur à celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau (4s) devient supérieur au niveau 3d.

Pour les éléments de transition, les électrons de valence occupent la dernière couche et la sous couche **d** en cours de remplissage.

Pour le vanadium, il y a cinq électrons de valence (de type s et de type d)

3d correspond à n = 3,	l = 2	m = -2,-1, 0, 1,2	m_s = + 1/2
4s correspond à n = 4	l = 0	m = 0	m_s = ±1/2

Ga (Z = 31) $1s^2\ 2s^2$ 2p6 $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$ $\underline{\mathbf{4s^2\ 4p^1}}$

Trois électrons de valence (type s et type p)

4s correspond à n = 4,	l = 0	m = 0	m_s = ±1/2
4p correspond à n = 4,	l = 1	m = -1, 0, 1	m_s = +1/2

CHAPITRE IV

CLASSIFICATION PERIODIQUE STRUSTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES DES ELEMENTS

Définitions et notions devant être acquises *: Période- Colonne – Famille- Bloc(s,p,d et f) Nombre ou degré d'oxydation- Alcalins – Alcalino-terreux- Halogènes -Lanthanides –Actinides- Métaux de transition- Non métaux- Semi métaux- Rayon atomique- Rayon ionique- Energie d'ionisation- Affinité électronique- Electronégativité- Règle de Slater*

Exercice IV. 1.

Soient les atomes suivants :

N (Z=7), K (Z=19), Sc (Z=21), Cr (Z=24), Mn (Z=25), Fe (Z=26), Cu (Z=29), Zn (Z=30), Ag (Z=47), Au(Z=79)

1. Donner les configurations électroniques des atomes. Présenter les électrons de valence pour chaque atome. En déduire le nombre d'électrons de valence.

2. Situer ces atomes dans la classification périodique et les grouper si possible par famille ou par période.

3. Le césium (Cs) appartient à la même famille que le potassium (K) et à la même période que l'or (Au). Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice IV. 2.

Trouver la configuration électronique des éléments suivants et donner les ions possibles qu'ils peuvent former :

1. D'un alcalin de numéro atomique Z supérieur à 12.
2. D'un alcalino-terreux de numéro atomique égale à 12.
3. D'un halogène de numéro atomique inférieur à 18.
4. D'un gaz rare de même période que le chlore (Z = 17).
5. Du troisième halogène.
6. Du deuxième métal de transition.
7. Du quatrième alcalin.

Exercice IV. 3.

Le molybdène (Mo) appartient à la famille du chrome Cr (Z=24) et à la cinquième période. Donner sa configuration électronique et son numéro atomique.

Exercice IV. 4.

On considère deux éléments de la quatrième période dont la structure électronique externe comporte trois électrons célibataires.

1. Ecrire les structures électroniques complètes de chacun de ces éléments et déterminer leur numéro atomique.
2. En justifiant votre réponse, déterminer le numéro atomique et donner la configuration électronique de l'élément situé dans la même période que le fer (Z = 26) et appartenant à la même famille que le carbone (Z = 6).

Exercice IV. 5.

Combien d'électrons peut contenir au maximum la troisième couche ?

Combien d'éléments comporte troisième période du tableau périodique ?

Pour quelle valeur de Z (nombre de protons), la troisième couche sera-t-elle entièrement remplie ?

Exercice IV. 6.

Donner les symboles et nommer les éléments principaux (leur couche de valence est de type $ns^x\ np^y$ où $l \leq x \leq 2$.et $0 \leq y \leq 6$.) ayant une couche externe à 8 électrons.

Quel est le nom de leur groupe ?

Ont-ils des propriétés chimiques variées ?

Quelles sont leurs caractéristiques physiques ?

Ont-ils des utilisations en industrie ?

Exercice IV. 7.

L'atome d'étain (Sn) possède dans son état fondamental deux électrons sur la sous-couche 5p.

1. Donner sa structure électronique, son numéro atomique ainsi que le nombre d'électrons de valence.
2. Fait-il partie des métaux de transition ? Pourquoi ?

Exercice IV. 8.

Définir l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et l'électronégativité d'un atome.

Comment varient le rayon atomique, l'électronégativité et le potentiel d'ionisation des éléments suivant une période et suivant une colonne du tableau périodique. Justifier votre réponse.

Exercice IV. 9.

On donne les énergies d'ionisation des atomes suivants :

	H	He	Li	Be	C	F	Na	K
Z	1	2	3	4	6	9	11	19
E(e.V)	13,53	22,46	5,36	9,28	11,21	17,34	5,12	4,32

1. Comment expliquer l'évolution des premières énergies d'ionisation de H à He, de Li à F et entre Li, Na, K.
2. En déduire le sens de variation des rayons atomiques lorsque le nombre de protons (Z) augmente.

Exercice IV. 10.

Soient les éléments suivants : F (Z=9), Na (Z=11) ; K (Z=19)

1. Classer ces éléments par rayons atomiques croissants, en justifiant la réponse.
2. Quels sont les ions les plus probables auxquels conduisent ces éléments ?
3. Classer l'ensemble des atomes et ions par rayons atomiques ou ioniques croissants.

Exercice IV. 11.

Connaissant les rayons atomiques des éléments du premier groupe et de la troisième période du tableau périodique.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Z	3	11	19	37	55
r (Å)	1,50	1,86	2,27	2,43	2,62

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Z	11	12	13	14	15	16	17
r (Å)	1,86	1,60	1,48	1,17	1,00	1,06	0,97

1. Préciser dans quel sens varie l'énergie d'ionisation lorsqu'on parcourt le groupe de Li au Cs et la période de Na à Cl.

2. Quel est l'élément le plus réducteur ?

Exercice IV. 12.

Classer dans chaque série, les éléments suivants selon leur rayon croissant :

$_{11}Na$; $_{19}K$; $_{37}Rb$
$_{6}C$; $_{7}N$; $_{8}O$
$_{26}Fe$; $_{26}Fe^{2+}$; $_{26}Fe^{3+}$
$_{17}Cl^{-}$; $_{18}Ar$; $_{20}Ca^{2+}$

Exercice IV. 13.

Soit $_{11}Na^{+}$, $_{12}Mg^{2+}$ et $_{13}Al^{3+}$. Quelle particularité ont ces ions ? Lequel de ces ions a le plus petit rayon ionique ?

Exercice IV. 14.

Comment expliquer que le cuivre Cu (Z=29) existe sous deux degrés d'oxydation Cu^{+} et Cu^{2+} et que le potassium K(Z=19) existe sous un seul degré d'oxydation K^{+}.

Exercice IV. 15.

Calculer l'énergie de l'atome de béryllium Be(Z=4) et celles des ions Be^{+}, Be^{2+}, Be^{3+} et Be^{4+} dans leur état fondamental.

En déduire les différentes énergies d'ionisation.

Comparer ces résultats aux valeurs expérimentales suivantes :

9,28eV ; 18,1eV ; 155eV ; 217eV.

Exercice IV. 16.

Calculer la charge nucléaire effective :

1. d'un électron sur l'orbitale 4s, puis celle de l'électron sur l'orbitale 3d de Cu (Z = 29)

2. d'un électron sur l'orbitale 4p de Se (Z = 34).

Exercice IV. 17.

1. A l'aide des règles de Slater, justifier pourquoi, dans le cas du potassium, l'électron de valence est placé dans la sous couche 4s au lieu de 3d.

2. Calculer les valeurs de la première et de la deuxième énergie d'ionisation du potassium K (Z= 19). Expliquer la différence entre ces deux valeurs.

Exercice IV. 18.

Calculer la charge nucléaire effective de l'un des électrons 4s et celle de l'un des électrons 3d du zinc (Z=30).

Expliquer en justifiant par les règles de Slater, pourquoi en cas d'ionisation de Zn, les électrons 4s partent avant 3d.

Exercice IV. 19.

Donner les ions que peut former l'atome de fer Fe (Z=26). Quel est le plus stable ?

Exercice IV. 20.

1. Quelle est la configuration électronique du magnésium Mg (Z=12) dans l'état fondamental ?

2. Déterminer la charge nucléaire effective et l'énergie de chaque électron.

3. Évaluer l'énergie totale d'un atome de magnésium et d'un ion Mg^+.

4. En déduire la valeur de l'énergie de première ionisation du magnésium.

Exercice IV. 21.

Calculer les électronégativités (χ) dans l'échelle de Pauling des éléments H, Cl et Br en vous servant des données du tableau suivant :

	H-H	F-F	Cl-Cl	Br-Br	H-F	H-Cl	H-Br
Longueur de liaison(Å)	0.74	1.42	1.99	2.28	0.92	1.28	1.42
ΔH_{298} de dissociation ($kJ.mol^{-1}$)	431.5	150.5	238.5	150	560.1	430.5	360

L'électronégativité du fluor (χ_F) est égale à 4.

La différence d'électronégativité entre 2 éléments dans l'échelle de Pauling obéit à la relation :

$$\Delta H_{AB} = ½(\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}) + 96,39\ (\chi_A - \chi_B)^2\ (kj.mol^{-1})$$

Classification périodique, structure électronique et propriétés des éléments

<u>Exercice IV. 1.</u>

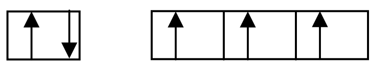
1. Nous allons écrire pour chaque élément, sa structure électronique selon la règle de Klechkowski et selon la disposition spatiale, et donner le nombre d'électrons de valence.

la règle de Klechkowski	la disposition spatiale	Nombre d'électrons
N (7) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^3}$	$[He]\mathbf{2s^2\ 2p^3}$	**5**
K (19): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\mathbf{4s^1}$	$[Ar]\mathbf{4s^1}$	**1**
Sc (21) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^2\ 3d^1}$	$[Ar]\ \mathbf{3d^1\ 4s^2}$	**3**
Cr (24) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^1\ 3d^5}$	$[Ar]\ \mathbf{3d^5\ 4s^1}$	**6**
Mn (25)$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^2\ 3d^5}$	$[Ar]\mathbf{3d^5\ 4s^2}$	**7**
Fe (26) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^2\ 3d^6}$	$[Ar]\mathbf{3d^6\ 4s^2}$	**8**
Cu (29) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^1 3d^{10}}$	$[Ar]\mathbf{3d^{10}\ 4s^1}$	**11**
Zn (30) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^2 3d^{10}}$	$[Ar]\mathbf{3d^{10}\ 4s^2}$	**2**
Ag (47) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6$ $\mathbf{5s^1\ 4d^{10}}$	$[Kr]\mathbf{4d^{10}\ 5s^1}$	**11**
Au (79) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2 4d^{10}\ 5p^6$ $\mathbf{6s^1}$ $4f^{14}\mathbf{5d^{10}}$	$[Xe]\mathbf{5d^{10}\ 6s^1}$	**11**

<u>Exemple:</u> N (7) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^3}$

Représentation de la couche de valence à l'aide des cases quantiques :

$2s^2$ **$2p^3$**



Remarque :

Dans le cas du chrome **Cr (Z=24)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : $\mathbf{4s^2\ 3d^4}$.

Cette structure est instable. La structure la plus stable est donc $4s^1\ 3d^5$. La structure électronique de la sous couche 3d est à **demi remplie**.

Dans le cas du cuivre **Cu (Z=29)**, la structure de la couche de valence doit être selon la règle de Klechkowski : $\mathbf{4s^2\ 3d^9}$. Cette structure est instable. La structure la plus stable est donc $4s^1\ 3d^{10}$. La structure électronique de la sous couche 3d est **totalement remplie**.

«Les orbitales d à demi remplies ou totalement remplies sont plus stables»

2. Un seul élément appartiennent à la période n=2 : N (Z=7) (groupe V_A)

- Les éléments qui appartiennent à la période n=4 sont : K (groupe I_A), Sc (groupe III_B), Cr (groupe VI_B), Mn (groupe VII_B), Fe (groupe VIII_B), Cu (groupe I_B), Zn (groupe II_B)
- Les éléments qui appartiennent à la famille $\mathbf{I_B}$ sont: Cu (4^{éme} période) Ag (5^{éme} période), Au (6^{éme} période)
- Les éléments qui appartiennent à la famille de **métaux de transition** (leur couche de valence est de type $(n\text{-}1)d^y\ ns^x$ où $1 \le x \le 2$.et $1 \le y \le 10$)sont: Sc (groupe IIIB), Cr (groupe VIB), Mn (groupe VIIB), Fe (groupe VIIIB), Cu (groupe IB), Zn (groupe IIB)

3. Cs : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2 4d^{10}\ 5p^6\ \underline{\mathbf{6s^1}}\ 4f^{14}$

Selon la règle de Klechkowski

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 4f^{14}.\ 5s^2.\ 5p^6\ \underline{\mathbf{6s^1}}$

Selon la disposition spatiale

La structure électronique de l'atome de césium est :

[Xe] $\mathbf{6s^1}$ et son numéro atomique est égal à 55(Z=55).

<u>Exercice IV. 2.</u>

1. K (19) : [Ar] $4s^1$ un seul ion possible K^+. K a tendance à avoir la structure stable du gaz inerte l'argon.

2. Mg (12) : [Ne]$3s^2$ deux ions possibles Mg^{2+} et Mg^+

3. Cl (17) : [Ne]$3s^2 3p^5$ un seul ion possible Cl^- (structure de l'argon :gaz inerte

4. Ar (18) : $[Ne]3s^2 3p^6$ il n'y a pas d'ionisation possible car son état est stable ; c'est un gaz inerte

5. Br (35) : $[Ar]3d^{10}4s^2 4p^5$ un seul ion possible Br^- (structure du gaz inerte krypton)

6. Ti (22) : $[Ar]3d^2 4s^2$ quatre ions possibles Ti^{4+}, Ti^{3+}, Ti^{2+} et Ti^+.

(Ti^{4+}, Ti^{3+} sont les plus stables)

7. Rb (37): $[Kr]5s^1$ un seul ion possible Rb^+

Exercice IV. 3.

La structure électronique du chrome **Cr** : [Ar] $\mathbf{3d^5\ 4s^1}$ **.**Il appartient à la famille **des métaux de transition** de structure électronique de couche de valence de type $\mathbf{(n-1)d^5\ ns^1}$

Le molybdène Mo appartient à la même famille que le chrome et à la 5ème période donc la structure de sa couche de valence de type $\mathbf{(n-1)d^5\ ns^1}$ avec n=5 :

Mo : [Kr]$\mathbf{4d^5\ 5s^1}$ **=> Z = 42**

Exercice IV. 4.

1. Les deux éléments sont le vanadium et l'arsenic.

Le vanadium **V :** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{\mathbf{4s^2\ 3d^3}}$
d'après la règle de Klechkowski

: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{\mathbf{3d^3\ 4s^2}}$
d'après la disposition spatiale

Le numéro atomique est **: Z = 23**

***Remarque* : En ne respectant pas la règle de Klechkowski, la structure serait la suivante :**

$\boldsymbol{1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{3d^5}}$

Cette structure est inexacte.

Il faudra donc respecter la règle de Klechkowski pour avoir la structure électronique existante.

Cela peut s'expliquer qu'avant remplissage, le niveau de l'orbitale 4s est légèrement inférieur que celui des orbitales atomiques 3d, et qu'après remplissage, ce niveau 4s devient supérieur au niveau 3d.

Structure électronique de l'arsenic

As : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \underline{\mathbf{4s^2}}\ 3d^{10}\ \underline{\mathbf{4p^3}}$ d'après la règle de Klechkowski

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ \underline{\mathbf{4s^2\ 4p^3}}$ d'après la disposition spatiale

Le numéro atomique est **Z = 33**

2- Structure électronique du fer Fe (Z=26) :

[Ar] $\mathbf{3d^6\ 4s^2}$; Le fer appartient à la 4^{ème}période **n= 4**

Structure électronique du carbone C (Z=6) $1s^2\ \underline{\mathbf{2s^2\ 2p^2}}$

Le carbone appartient à la famille de structure électronique de couche de valence de type $\mathbf{ns^2\ np^2}$**.**

Donc la structure électronique du germanium est : **Ge [Ar]** $\mathbf{3d^{10}}\ \underline{\mathbf{4s^2\ 4p^2}}$

Exercice IV. 5.

La troisième couche peut contenir au maximum $2n^2$ électrons c'est-à-dire 18 électrons.

La troisième période comporte 8 éléments (bloc s et bloc p)

Les deux valeurs de Z, pour lesquelles la 3ème couche serait remplie sont :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}$ ➔Z = 30 (Zinc Zn)

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1\ 3d^{10}$ ➔Z = 29 (exception) (Cuivre Cu)

Exercice IV. 6.

Les éléments principaux ayant une couche externe à huit électrons sont les gaz rares :

Ne (Z=10) ; Ar (Z=18) ; Kr (Z=36) ; Xe (Z=54) ; Rn (Z=86)

Les six gaz rares sont inertes.

Ils ne sont pas nocifs pour nous, c'est pourquoi ils ont plusieurs utilités.

Nous donnons quelques exemples de leurs applications.

L'**hélium** :

- Dans les bonbonnes de plongée des grandes profondeurs
- En cryogénie à cause de sa basse température à l'état liquide.

L'**argon** et le **néon :**

- Dans les enseignes lumineuses et dans les lasers.

Le **radon** :

- Dans les industries, il sert initier et à influencer des réactions chimiques.
- Dans les appareils servant à prévenir les tremblements de terre.
- En médecine, pour les traitements anti-cancer.

Le **xénon** :

- Dans les industries de fabrication des lampes à haute intensité
- Dans les lasers à ultraviolet.
- En médecine, surtout pour les anesthésies.

Le **krypton :**

- Dans certaines ampoules électriques incandescentes et fluorescentes
- Dans les lasers et l'holographie.

<u>Exercice IV. 7.</u>

1. **<u>Sn :</u>**

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\underline{\mathbf{5s^2}}\ 4d^{10}\ \underline{\mathbf{5p^2}}$

D'après la règle de Klechkowski

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 4d^{10}\ \underline{\mathbf{5s^2}}\ \underline{\mathbf{5p^2}}$

D'après la disposition spatiale

L'atome de l'étain possède quatre électrons de valence et son numéro atomique est égal à 50.

2. Non, il ne fait pas partie des métaux de transition car la sous-couche 4d est remplie.

<u>Exercice IV. 8.</u>

Rayon atomique :

Dans une colonne du tableau périodique, quand le numéro de la période(n) augmente, le rayon atomique croit.

Dans une période, n est constant, Z augmente. L'effet d'écran variant peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquences le rayon diminue.

L'énergie d'ionisation : c'est l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à un atome dans son état fondamental (première ionisation) ou à un ion (deuxième ou troisième ionisation) pour lui arracher un électron.

Elle diminue quand le rayon atomique augmente et elle augmente quand le rayon diminue.

L'affinité électronique : c'est l'énergie mise en jeu (libérée dans de nombreux cas) lors de la capture d'un électron par un atome pour former un anion.

L'électronégativité : c'est la tendance d'un atome à attirer les électrons de la liaison. Elle varie dans le même sens que l'énergie d'ionisation.

Exercice IV. 9.

1. Dans une période du tableau périodique, le nombre de couche(n) est constant, Z augmente, l'effet d'écran varie peu, les électrons ont tendance à être plus attiré par le noyau et par conséquences le rayon diminue et l'énergie d'ionisation croit de la gauche vers la droite.

I (He) > I (H)   et   I (F) >…> … > I (Li)

Dans une même colonne (ou groupe) du tableau périodique, quand le numéro de la période (n) augmente, le rayon atomique croit et l'énergie d'ionisation diminue du haut vers le bas.

Nous avons donc :

I (Li) > I (Na) > I (K)

2. Le rayon atomique augmente dans un même groupe du haut vers le bas et dans une même période de la droite vers la gauche (voir exercice V.8)

Exercice IV. 10.

1. $\mathbf{r_F < r_{Na} < r_K}$ car le numéro de la couche de valence (n) augmente de F à K : n (F) = 2 ; n (Na) = 3 et n (K) = 4.

2. F (Z =9) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^{5-}$ **F^- :** $1s^2$ $\underline{\mathbf{2s^2\ 2p^6}}$
   F^- a la structure stable du gaz rare Ne

   Na (Z =11) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^1$ **Na^+ :** $1s^2$ $\underline{\mathbf{2s^2}}$ $\underline{\mathbf{2p^6}}$
   Na^+ a la structure stable du gaz rare Ne

   K (Z =19) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 4s^1$ **K^+ :** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^{1-}$ $\underline{\mathbf{3s^2\ 3p^6}}$
   K^+ a la structure stable du gaz rare Ar

3. $\mathbf{r_F < r_{F^-}}$ **:** F et F^- possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur l'ion F^-.

L'attraction noyau- électrons sur F est donc plus forte et par conséquences le rayon $\mathbf{r_F}$ est plus petit.

$\mathbf{r_{Na^+} < r_{Na}}$ **:** Na^+ et Na possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur l'atome Na.

L'attraction noyau-électrons sur Na^+ est donc plus forte et par conséquences le rayon de l'atome Na^+ est plus petit.

$\mathbf{r_{K^+} < r_K}$ **:** K^+ et K possèdent le même nombre de protons, mais le nombre d'électrons est plus grand sur K.

L'attraction noyau- électrons sur K^+ est donc plus forte et par conséquences le rayon $\mathbf{r_{K^+}}$ est plus petit

$\mathbf{r_{Na^+} < r_{F^-}}$ **:** Na^+ et F^- possèdent la même structure électronique, mais le nombre de protons est plus grand sur l'ion Na^+.

L'attraction noyau-électrons sur Na^+ est donc plus forte et par conséquences le rayon de l'ion Na^+ est le plus petit.

Expérimentalement, nous avons : $r_{K^+} = r_{F^-} = 1{,}33$ Å. Cela s'explique par le nombre de protons et le nombre d'électrons sont plus importants dans l'ion K^+. Par conséquent, l'attraction augmente et le rayon diminue. Il devient alors égal à celui de F^-.

Par conséquences : $\mathbf{r_F < r_{Na^+} < r_{F^-} = r_{K^+} < r_{Na} < r_K}$

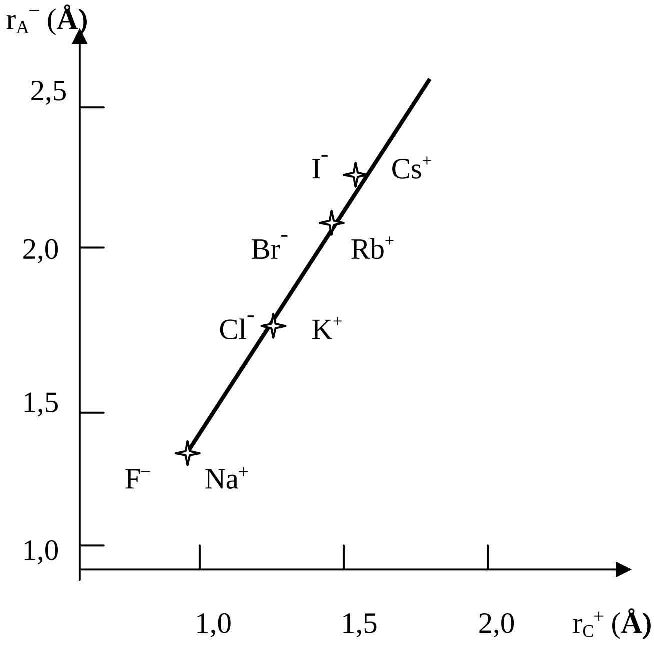


Figure représentant la confrontation des valeurs des rayons ioniques (M. Karapetiantz et S. Drakine Constitution de la matière p.102) ; r_{A}^{-} est le rayon anionique ; r_{C}^{+} est le rayon cationique.

Exercice IV. 11.

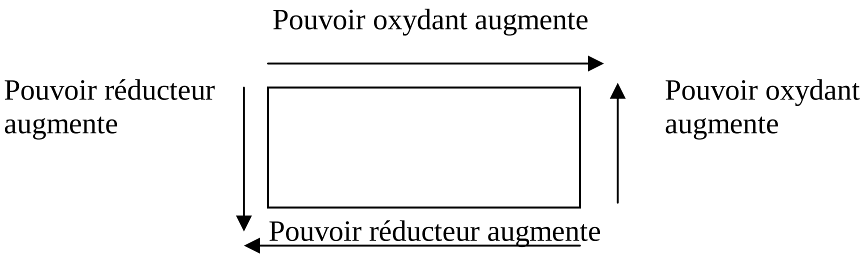
1. Dans la famille des alcalins, le rayon atomique augmente du lithium au césium car il augmente du haut vers le bas dans une colonne du tableau périodique. Par conséquent, l'attraction entre l'électron périphérique et le noyau devient de plus en plus faible et l'énergie d'ionisation diminue du lithium au césium.

Le rayon atomique diminue du sodium au chlore. Ces atomes appartiennent à la même période. Leur numéro de la couche de valence est le même. Cependant, leur nombre de protons augmente entraînant une attraction de plus en plus forte entre l'électron périphérique et le noyau. L'énergie d'ionisation devient de plus en plus importante du sodium au chlore.

2. Un réducteur est d'autant plus fort qu'il cède plus facilement les électrons.

Du sodium au chlore, les atomes sont de moins en moins réducteurs.

Le césium est le plus réducteur. Il se trouve en bas et à gauche du tableau périodique (représenté par un rectangle).



<u>Exercice IV. 12.</u>

- Dans une même colonne du tableau périodique, le numéro de la couche de valence augmente du haut vers le bas.

Par conséquent, l'attraction entre l'électron périphérique et le noyau devient de plus en plus faible et le rayon atomique augmente du sodium au rubidium.

$\mathbf{r_{Na}<r_K<r_{Rb}}$

- C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8) :

Ces atomes appartiennent à la même période. Le numéro de la couche de valence est toujours le même, mais le numéro atomique (Z) augmente du carbone vers l'oxygène.

La force d'attraction est de plus en plus importante, et par conséquences le rayon diminue du carbone vers l'oxygène.

$\mathbf{r_C>r_N>r_O}$

- Les structures électroniques de Fe, Fe^{2+} et Fe^{3+} sont :

Fe (Z=26) : [Ar] $3d^6$ $4s^2$

$\mathbf{Fe^{2+}}$(Z=26) : [Ar] $3d^6$

$\mathbf{Fe^{3+}}$(Z=26) : [Ar] $3d^5$

Pour ces trois éléments, le nombre de protons est constant, le nombre d'électrons diminue. Cela entraîne une diminution de l'effet d'écran exercé par les électrons les uns par rapport aux autres.

Par conséquences, l'attraction augmente et le rayon diminue :

$\mathbf{r_{Fe}>r_{Fe2+}>r_{Fe3+}}$

- Cl^-(Z=17), Ar (Z=18), Ca^{2+}(Z=20)

Ces trois éléments ont la même structure électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$.

Ils sont isoélectroniques (même nombre d'électrons).

L'attraction devient ainsi plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, donc le rayon diminue :

$$\mathbf{r_{Cl^-} > r_{Ar} > r_{Ca^{2+}}}$$

Exercice IV. 13.

Les ions Na^+, Mg^{2+} et Al^{3+} ont la structure du Néon **:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$.

Ils sont isoélectroniques.

Le nombre d'électrons étant constant, l'attraction devient plus importante quand le numéro atomique (Z) augmente, entraînant une diminution du rayon.

Puisque $Z_{Al}>Z_{Mg}>Z_{Na}$, nous avons : $\mathbf{r_{Na^+}>r_{Mg^{2+}}>r_{Al^{3+}}}$

Exercice IV. 14.

Cu (Z=29) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^{10}4s^1}$
Cu^+ (Z=29): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^{10}}$

L'électron de la dernière couche est arraché.

Cu^{2+}(Z=29): $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{3d^9}$

Le cation Cu^{2+} existe. La sous couche 3d, malgré qu'elle soit saturée, perd un électron.

Ceci est caractéristique des éléments de transition, qui sont capables de perdre les électrons de la dernière couche, ainsi que certains électrons de la sous couche d en cours de remplissage.

K (Z=19) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ \mathbf{4s^1}$

Le potassium ne peut perdre qu'un seul électron pour avoir la structure stable du gaz rare le plus proche (l'argon Ar)

Rappel des Règles de Slater

Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i ($\sigma_{j \rightarrow i}$) sont ;

Quand i = j $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,35$

Sauf si i = j = 1s , $\sigma_{j \rightarrow i} = 0,3$

Quand i > j $\sigma_{j \to i} = 1$

Sauf si i est sur s ou sur p et $\Delta n = 1$, alors $\sigma_{j \to i} = 0{,}85$

Quand i < j $\sigma_{j \to I} = 0$

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale :

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1s	(2s 2p)	(3s 3p)	3d	(4s 4p)	4d	4f	(5s 5p)	5d	5f	(6s 6p)

Exercice IV. 15.

Be (Z = 4) ; $1s^2\,\mathbf{2s^2}$

1ère ionisation: $Be \to Be^+ + e$ $\qquad I_1 = E_{Be+} - E_{Be}$

2ère ionisation: $Be^+ \to Be^{2+} + e$ $\qquad I_2 = E_{Be2+} - E_{Be+}$

3ère ionisation : $Be^{2+} \to Be^{3+} + e$ $\qquad I_3 = E_{Be3+} - E_{Be2+}$

4ère ionisation : $Be^{3+} \to Be^{4+} + e$ $\qquad I_4 = E_{Be4+} - E_{Be3+}$

Pour calculer l'énergie d'ionisation des atomes polyélectroniques, il faut d'abord déterminer la charge nucléaire effective et l'énergie d'un électron **i** considéré pour chaque groupe de Slater, puis l'énergie totale de chaque atome à l'aide de la relation suivante (méthode d'approximation) :

Expression de l'énergie d'un électron i : $\mathbf{E_i = (Z^{*2}/n^2)E_1}$

Avec $\mathbf{E_1 = -13{,}6eV}$

Expression de la charge effective d'un électron : $\mathbf{Z_i^* = Z - \Sigma\sigma_{j \to i}}$

Be (Z = 4) : ($1s^2$) ($2s^2$)

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

L'énergie totale de l'atome de Be: $\mathbf{E_{Be}} = 2E_{1s} + 2E_{2s}$

$Z^*_{1s} = Z - (1\sigma_{1s \to 1s}) = 4-0{,}3 = 3{,}7$

$E_{1s} = (-13{,}6)\,[(3{,}7)^2/1^2]$

$Z^*_{2s} = Z - (1\,\sigma_{2s \to 2s} + 2\,\sigma_{1s \to 2s}) = 4-(0{,}35 + 2.0{,}85) = 1{,}97$

$E_{2s} = (-13{,}6)[1{,}97^2/2^2]$

$E_{Be} = -398{,}2$ eV

Be^+(Z = 4) ; $1s^2\,2s^1$

$E_{Be+} = 2E_{1s} + E_{2s}$

$Z^*_{1s} = Z - (1\sigma_{1s \to 1s}) = 4-0{,}3 = 3{,}7$

$E_{1s} = (-13{,}6)\,[(3{,}7)^2/1^2]$

$Z^*_{2s} = Z - (2\ \sigma_{1s \to 2s}) = 4\text{-}(2.0,85) = 2,3$
$E_{2s} = (-13,6)[2,3^2/2^2]$

E_{Be+}= -390,35 eV

Be^{2+}(Z = 4) ; $1s^2$

E_{Be2+}= $2E_{1s}$
$Z^*_{1s} = Z - (\sigma_{1s \to 1s}) = 4\text{-}(0,3) = 3,7$

E_{Be2+}= -372,37 eV

Be $^{3+}$(Z = 4) ; $1s^1$

E_{Be3+}= E_{1s}
Z^*_{1s} = Z = 4 (Car il n'y plus d'effet d'écran)

E_{Be3+} = -217,60 eV **(Be^{3+}est un hydrogénoïde)**

Les énergies d'ionisation sont :

I_1= 7,85eV **I_2= 17,98eV**
I_3= 154,77eV **I_4= 217,60eV**

Les valeurs des énergies d'ionisation de Be sont comparables avec les valeurs expérimentales.

On constate que l'utilisation des règles de Slater permet de calculer facilement et rapidement une valeur assez rapprochée de l'énergie d'ionisation.

<u>Exercice IV. 16.</u>

L'expression de la charge effective d'un électron est : **$Z^* = Z - \Sigma\sigma_{i \to j}$**

1. Cu (Z=29) : **(**$1s^2$**) (**$2s^2\ 2p^6$**) (**$3s^2\ 3p^6$**) (**$3d^{10}$ **) (**$4s^1$**)**
Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$Z^*_{4s} = Z - (10\sigma_{3d \to 4s} + 8\ \sigma_{3s,3p \to 4s} + 8\sigma_{2s,2p \to 4s} + 2\sigma_{1s \to 4s})$
$Z^*_{4s} = 29 - [(18.\ 0.85) + 10] = 3,7$

$Z^*_{3d} = Z - (9\sigma_{3d \to 3d} + 8\sigma_{3s,3p \to 3d} + 8\sigma_{2s,2p \to 3d} + 2\sigma_{1s \to 3d})$
$Z^*_{3d} = 29 - (9.\ 0.35 + 8 + 10) = 7,85$

2. Se **(**Z = 34**). (**$1s^2$**) (**$2s^2\ 2p^6$**) (**$3s^2\ 3p^6$ **) (**$3d^{10}$**) (**$4s^2\ 4p^4$ **)**
Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$Z^*_{4p} = Z – (5\ \sigma_{4s,4p \rightarrow 4p} + 10\ \sigma_{3d \rightarrow 4p} + 8\ \sigma_{3s,3p \rightarrow 4p} + 8\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 4p} + 2\ \sigma_{1s \rightarrow 4p})$

$Z^*_{4p} = 34 – [5.\ 0,35 + (18.\ 0,85) + 8 + 2] = 6,95$

Exercice IV. 17.

1. La structure électronique du potassium est :

K (Z=19) : **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2\ 3p^6$**)** **$4s^1$**

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

$Z^*_{4s} = Z – (8\ \sigma_{3s,3p \rightarrow 4s} + 8\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 4s} + 2\ \sigma_{1s \rightarrow 4s})$

$Z^*_{4s} = Z^*_{4s} = 19 - 8\ .\ 0.85+10) = 2,2$

Si nous ne respectons pas la règle de remplissage de Klechkowski, nous aurons la structure électronique du potassium suivante :

K (Z=19): **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2\ 3p^6$**)** **$3d^1$**

$Z^*_{3d} = Z – (8\ \sigma_{3s,3p \rightarrow 3d} + 8\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 3d} + 2\ \sigma_{1s \rightarrow 3d})$

$Z^*_{3d} = 19 -18 = 1$

$\mathbf{E_n = (Z^{*2} / n^2)\ E_1}$

$E_{4s} = 2,2^2 / 4^2\ (-13,6) = -4,11eV$

$E_{3d} = 1^2 / 3^2\ (-13,6) = -1,51eV$

$E_{3d} > E_{4s}$ => les électrons occupent le niveau d'énergie le plus faible c'est-à-dire le niveau 4s.

2. K (Z=19): **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2\ 3p^6$**)** **$4s^1$**

K^+(Z=19): **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2\ 3p^6$ **)**

K^{2+} (Z=19): **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2\ 3p^5$**)**

Première énergie d'ionisation **: I_1 : $K \rightarrow K^+ + 1e-$**

$I_1 = E_{K+} - E_K$

$I_1 = [2E_{1S} + 8E_{2S,2P} + 8E_{3S,3p}] - [2E_{1S} + 8E_{2S,2P} + 8E_{3S,3p} - \mathbf{E_{4s}}] = \mathbf{-E_{4s}}$

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes **$[2E_{1S}+8E_{2S,2P} +8E_{3S,3p}$**] lorsqu'on fait la différence de deux énergies ($E_{K+} - E_K$)

$I_1 == \mathbf{-E_{4s}} = 4,11eV$

Deuxième énergie d'ionisation : $\mathbf{I_2 : K^+ \rightarrow K^{2+} + 1e-}$

$I_2 = E(K^{2+}) – E(K^+)$

$I_2 = [2E_{1S} + 8E_{2S,2P} + \mathbf{7E_{3S,3p}(K^{2+})}]$ **-** $[2E_{1S} + 8E_{2S,2P} + \mathbf{8E_{3s,3p}(K^+)}]$

$I_2 = 7E_{3s,3p}(K^{2+}) - 8E_{3s,3p}(K^+)$

Remarque : On peut négliger l'énergie interne des couches complètes $\mathbf{[2E_{1S} + 8E_{2S,2P}]}$ lorsqu'on fait la différence de deux énergies$[E(K^{2+}) – E(K^+)]$

$Z^*_{3s,3p}(K^{2+}) = Z – (6\,\sigma_{3s,3p \rightarrow 3s,3p} + 8\,\sigma_{2s,2p \rightarrow 3s,3p} + 2\,\sigma_{1s \rightarrow 3s3p})$
$Z^*_{3s,3p}(K^{2+}) = 19 - (6.0,35 + 8.0,85 + 2) = 8,1$
$E_{3s,3p}(K^{2+}) = -99,144eV$

$Z^*_{3s,3p}(K^+) = Z – (7\,\sigma_{3s,3p \rightarrow 3s,3p} + 8\,\sigma_{2s,2p \rightarrow 3s,3p} + 2\,\sigma_{1s \rightarrow 3s3p})$
$Z^*_{3s,3p}(K^+) = 19 - (7.0,35 + 8.0,85 + 2) = 7,71$
$E_{3s,3p}(K^+) = -90,761eV$ $\rightarrow$ $I_2 = 32,082eV$

$I_2 > I_1$ car K^+ possède la structure stable du gaz inerte Ar. Il serait très difficile d'arracher un deuxième électron au potassium.

Exercice IV. 18.

Zn (Z=30) : $(1s^2)\,(2s^2\,2p^6)\,(3s^2\,3p^6)\,\mathbf{(3d^{10})\,(4s^2)}$

$Z^*_{4s} = Z – (1\sigma_{4s \rightarrow 4s} + 10\sigma_{3d \rightarrow 4s} + 8\sigma_{3s,3p \rightarrow 4s} + 8\sigma_{2s,2p \rightarrow 4s} + 2\sigma_{1s \rightarrow 4s})$
$Z^*_{4s} = 30 - (0,35 + 10.0,85 + 8 \,.\, 0.85 + 10) = 4,35$

$Z^*_{3d} = Z – (9\sigma_{3d \rightarrow 3d} + 8\sigma_{3s,3p \rightarrow 3d} + 8\sigma_{2s,2p \rightarrow 3d} + 2\sigma_{1s \rightarrow 3d})$
$Z^*_{3d} = 30 – (9.0,35 + 18) = 8,85$

$Z^*_{4s} < Z^*_{3d}$: Les électrons sur l'orbitale 4s subissent un effet d'écran plus important que les électrons de l'orbitale 3d. La force qui les retient est donc plus faible que celle des électrons de l'orbitale 3d.

Ceci explique qu'en cas d'ionisation, les électrons 4s partent avant les électrons 3d.

Exercice IV. 19.

Fe (Z = 26) :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$4s^2\ 3d^6$** D'après la règle de Klechkowski

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ **$3d^6\ 4s^2$** D'après la disposition spatiale

Les ions que peut former l'atome de fer **sont :**

Fe^{2+} (Z = 26) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$**$3d^6$**

Fe^{3+} (Z = 26) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$**$3d^5$**

L'orbitale 3d peut contenir au maximum 10 électrons. Elle est plus stable quand elle est remplie complètement ou à moitié remplie

L'ion Fe^{3+} est donc le plus stable car dans sa structure, l'orbitale 3d est à moitié remplie : **$3d^5$**

Exercice IV. 20.

1. Mg (Z = 12) : **(**$1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **($3s^2$)** Aspect spatial

(Les parenthèses indiquent les différents groupes de Slater)

2. Calcul de la charge nucléaire effective puis celle de l'énergie d'un électron i considéré de chaque groupe de Slater.

$Z^*_{3s} = Z - (1\ \sigma_{3s \rightarrow 3s} + 8\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 3s} + 2\ \sigma_{1s \rightarrow 3s})$

$Z^*_{3s} = 12 - (0,35 + 8.\ 0,85 + 2) = 2,85$

$Z^*_{2s,2p} = Z - (7\ \sigma_{2s,2p \rightarrow 2s,2p} + 2\ \sigma_{1s \rightarrow 2s,2p})$

$Z^*_{2s,2p} = 12 - (7\ .0,35 + 2.0,85) = 7,85$

$Z^*_{1s} = Z - \sigma_{1s \rightarrow 1s}$

$Z^*_{1s} = 12 - 0,30 = 11,70$

$E_{3s} = -13,6.(2,85^2 / 9) = -12,27$ eV

$E_{2s,2p} = -13,6\ (7,85^2 / 4) = -209,51$ eV

$E_{1s} = -13,6;(11,70)^2 = -1861,7$ eV

3. L'énergie totale d'un atome de magnésium Mg et d'un ion Mg^+.

$M \rightarrow Mg^+ + e$

Mg (Z = 12) : ($1s^2$**)** **(**$2s^2\ 2p^6$**)** **(**$3s^2$)

$E(Mg) = 2\ E_{1s} + 8\ E_{2s2p} + 2\ E_{3s}$

$E(Mg) = -\ 5422,02$ eV

$Mg^+(Z = 12) : (1s^2) (2s^2\ 2p^6) (3s^1)$

$E(Mg^+) = 2\ E_{1s} + 8\ E_{2s2p} + 1E_{3s}$

$Z^*_{3s}\ (Mg^+) = Z - (8\ \sigma_{2s,2p\rightarrow 3s} + 2\ \sigma_{1s\rightarrow 3s})$
$Z^*_{3s}(Mg^+) = 12\text{-}(8.0,85\ +\ 2.1)=3,2$

$E_{3s}(Mg^+)= -13,6(3,2^2/9)=-15,47eV$

$E_{3s}(Mg^+)\neq E_{3s}(Mg)$ car $Z^*_{3s}(Mg^+)\neq Z^*_{3s}(Mg)$

L'électron 3s de Mg subit un effet d'écran de l'électron 3s du même groupe.

L'électron 3s de Mg^+ ne subit plus d'effet d'écran de l'électron 3s du même groupe, car il reste seul dans cet orbitale.

$E(Mg^+) = 2\ E_{1s} + 8\ E_{2s2p} + E_{3s} = -5414,95$ eV

4. L'énergie de première ionisation du magnésium. **:**
$E_i = E_{Mg+} - E_{Mg} = 9,07$ eV

<u>Exercice IV. 21.</u>

Electronégativité : c'est la tendance d'un atome à attirer vers lui les électrons de la liaison.

Soit la molécule AB

$+\delta$ $-\delta$

A--------->>B

L'atome le moins électronégatif (A) — l'atome le plus électronégatif (B)

L'échelle de Pauling permet de calculer l'électronégativité (χ) d'un atome en considérant l'électronégativité χ_F du fluor égale à 4 (valeur fixée arbitrairement).

Soit la réaction suivante : A-A + B-B → 2 A-B

L'enthalpie de dissociation $\Delta H_{AB} = 1/2(\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}) + \Delta_{AB}$

Δ_{AB} est l'énergie de liaison supplémentaire

$\Delta_{AB}\ (J.mol^{-1}) = 96,39.10^3(\chi_A - \chi_B)^2$

L'enthalpie de dissociation de la molécule AB est **:**

$\Delta H_{AB} = ½(\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}) + 96,39\ (\chi_A - \chi_B)^2\ (kJ.mol^{-1})$

D’où l’expression de la différence d’électronégativité entre A et B :

$$(\chi_A - \chi_B) = (\Delta H_{AB} - ½(\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}))^{1/2}/(96{,}39)^{1/2}\ (\text{kJ.mol}^{-1})$$

Pour la molécule HF : $(\chi_F - \chi_H) = 1{,}76$
$\chi_F = 4 \rightarrow \chi_H = 2{,}24$

Pour la molécule HCl : $(\chi_{Cl} - \chi_H) = 1{,}34$
$\chi_H = 2{,}24 \rightarrow \chi_{Cl} = 3{,}58$

Pour la molécule HBr : $(\chi_{Br} - \chi_H) = 1{,}34$
$\chi_H = 2{,}24 \rightarrow \chi_{Br} = 3{,}36$

CHAPITRE V

LIAISON CHIMIQUE

Définitions et notions devant être acquises *: Représentations de Lewis- Règle de l'Octet- LCAO- Orbitale moléculaire –Liaison covalente- Liaison polaire- Liaison ionique-Liaison sigma σ- Liaison π– Orbitale liante – Orbitale anti liante- Indice (ou ordre) de liaison- Liaison multiple- Energie de liaison- Longueur de liaison- Electrons anti-liants- Electrons non liants – Molécule homonucléaire- Molécule hétéronucléaire- Moment dipolaire – Hybridation – Conjugaison- Règle de Gillespie (VSEPR).*

V. I. Représentation de Lewis

Exercice V. 1. 1.

Représenter selon le modèle de Lewis, les éléments du tableau périodique suivants :

H, He, Li, Be, B, C, N, F, Ne.

Exercice V. 1. 2.

1. Donner la notation de Lewis des molécules et ions suivants :

H_2 ; Cl_2 ; H_2O ; H_3O^+ ; NH_3 ; NH_4^+ ; CH_4 ; C_2H_6 ; SF_4 ; SF_6 ; PCl_3 ; PCl_5 ; NCl_3

2. Quels sont parmi ces composés ceux qui ne respectent pas la règle de l'Octet ?

3. En se basant sur les structures électroniques des atomes de soufre et de phosphore, expliquer la formation des molécules SF_6 et PCl_5.

4. Prévoyez les différentes valences possibles du phosphore. Les deux chlorures PCl_3 et PCl_5 existent. Expliquer pourquoi on ne connait que le composé NCl_3 alors que le composé NCl_5 n'existe pas.

V. 2. Liaison chimique : covalente, polaire et ionique

Exercice V. 2. 1.

1. Rappeler les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la formation de la liaison H-H.

2. Quelles sont les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p.

3. Représenter l'aspect spatial de ces orbitales moléculaires.

Exercice V. 2. 2.

1. **1.** Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (O M) et la structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes :

   H_2^+ ; H_2 ; He_2^+ ; He_2.

2. Calculer leur nombre de liaisons.

3. Attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire, une longueur de liaison et une énergie de dissociation :

l(Å) : 0,74 ; 1,06 ; 1,08 E_{diss}(J/mol) : 251 ; 256 ; 432

4. Classer ces espèces chimiques par ordre de stabilité.

Exercice V. 2. 3.

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O_2.

2. En déduire la structure électronique des ions moléculaires suivants : O_2^- ; O_2^+ et O_2^{2+}

3. Comparer le nombre de liaisons et la longueur de liaison de ces ions avec ceux de la molécule O_2 et attribuer à chaque molécule ou ion moléculaire une des longueurs de liaison suivantes : 1, 49 Å ; 1,26 Å ; 1, 21 Å et 1, 12 Å.

4. Classer ces espèces chimiques par force de liaison croissante.

Exercice V. 2. 4.

La famille du carbone (Z=6) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

C, Si, Ge, Sn, Pb.

- Donner la configuration électronique :

1. De l'atome de carbone à l'état fondamental.

2. De l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental et de l'ion Ge^{2+}.

3. D'un atome X, sachant qu'il appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI_B.

4. Classer par ordre croissant le rayon atomique des éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.

5. Expérimentalement, on constate que la molécule C_2 est diamagnétique. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de cette molécule en justifiant votre réponse. C (Z=6).

Exercice V. 2. 5.

- La famille du bore B (Z=5) comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. Donner la configuration électronique

a) De Al, Ga et In à l'état fondamental.

b) D'un élément X, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique I_A.

c) D'un élément Y, sachant qu'il appartient à la même période que celle de l'aluminium et au groupe chimique VII_A.

2. A quelles familles appartiennent les éléments X et Y ?

3. Peut-on prévoir la nature de la liaison dans la molécule XY. Justifier votre réponse.

4. Comment varie l'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore ?

5. Comparer les énergies d'ionisation des éléments Y, Al et X.

6. Donner le diagramme énergétique des orbitales atomiques de la molécule de B_2. En déduire la configuration électronique de B_2. Prévoir les propriétés magnétiques de B_2.

Exercice V. 2. 6.

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de N_2 et CN.

2. En déduire les propriétés magnétiques de N_2 et CN.

3. Comparer la stabilité des espèces chimiques suivantes en justifiant vos réponses.

N_2 et N_2^+ ; CN et CN^-.

Exercice V. 2. 7.

1. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) des molécules hétéronucléaire de : CO ; CO^+ et CO^-.

2. En déduire leur configuration électronique et leur indice de liaison.

3. Laquelle, parmi ces espèces, celle qui a la plus courte liaison ?

4. Indiquer leur propriété magnétique.

Exercice V. 2. 8.

1. Classer les éléments suivants par ordre des électronégativités croissantes :

C (Z=6) ; N (Z=7) ; O (Z=8) ; F (Z=9) ; S (Z=16) ; Cl (Z=17) ;

Se (Z=34) ; Br (Z=35) ; I (Z=53).

2. Connaissant l'électronégativité des atomes H (2,2), F(4), Cl(3,1), K(0,8), prévoir le caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans les molécules suivantes :

K-F ; H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

3. Calculer le pourcentage ionique et le pourcentage covalent des liaisons dans ces molécules.

Dans le tableau suivant, sont données la valeur en Å de leur distance internucléaire (d) et celle en Debye (D) de leur moment dipolaire (**μ)**. On sait que 1 e Å = 4,8D

	KF	KCl	HF	HCl	H_2
d(Å)	2,17	2,67	0,92	1,27	0,95
μ_{exp}(D)	9,62	10,10	1,82	1,07	0

4. Donner le diagramme énergétique de la formation HF

Exercice V. 2. 9.

1. On considère les molécules HF, HCl, HBr et HI. Si la liaison entre l'hydrogène et l'halogène était purement ionique, quelle serait en unité Debye, la valeur du moment dipolaire de chacune de ces molécules.

On donne les longueurs de liaisons en angströms (Å) :

H-F	H-Cl	H-Br	H-I
0,92	1,27	1,40	1,61

2. En fait, on trouve expérimentalement les valeurs suivantes des moments dipolaires exprimées en unités Debye.

$\mu_{H\text{-}F}$ = 1,82D $\mu_{H\text{-}Cl}$ = 1,07D

$\mu_{H\text{-}Br}$ = 0,79D $\mu_{H\text{-}I}$ = 0,38D

Ces valeurs étant différentes de celles trouvées précédemment, on est amené à supposer que la liaison est partiellement ionique. Ce qui se traduit par l'écriture $H^{\delta+}$ $X^{\delta-}$.

Calculer les valeurs de δ pour les quatre molécules considérées.

Quelle remarque peut-on faire concernant la série des halogénures d'hydrogène proposés ?

<u>Exercice V. 2. 10.</u>

Dans la molécule d'eau, l'angle HÔH a pour valeur experimentale105°.

1. Calculer le moment dipolaire de cette molécule, en considérant qu'il est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons O-H.

2. Calculer le pourcentage ionique de la liaison O-H dans H_2O.

On donne $\mu_{O\text{-}H} = 1{,}51D$ et $l_{O\text{-}H} = 0{,}96$ Å.

V. 3. Hybridation

<u>Exercice V. 3. 1.</u>

1. Pourquoi est-on amené à définir les états d'hybridation ?

2. Représenter les niveaux d'énergie des électrons de la dernière couche de l'atome de carbone dans : l'état fondamental, l'état excité et les différents états hybridés.

3. Donner la configuration spatiale des trois états hybridés (s,p) dans un repère cartésien (l'atome de carbone occupe le centre).

<u>Exercice V. 3. 2.</u>

1. On considère les molécules suivantes : BF_3 ; CO_2 ; CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2. Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

2. Donner le diagramme énergétique des orbitales moléculaire de CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2.

Exercice V. 3. 3.

Donner la structure électronique du béryllium Be (Z=4) dans son état fondamental et dans son premier état excité.

1. Représenter l'aspect spatial des orbitales atomiques de couche de valence.
2. On connaît la structure de la molécule de BeH_2 : les deux liaisons Be-H ont la même énergie. Comment justifier cette observation ?
3. Quel est le type des liaisons formées ?
4. Quelle est la géométrie de la molécule ?

Exercice V. 3. 4.

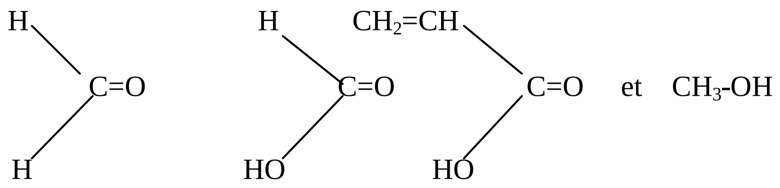
L'ion ammonium NH_4^+ a une structure tétraédrique avec des angles de liaisons de **109°28** environ.

1. Quel est l'état d'hybridation de l'azote dans ce cation ?
2. Construire le diagramme énergétique de NH_4^+ sachant que les énergies moyennes 1s de l'hydrogène, 2s et 2p de l'azote sont respectivement

   -13,6eV, -25,5eV et -13,1eV.
3. Donner la disposition spatiale des liaisons dans NH_4^+ (schéma de recouvrement des orbitales).

Exercice V. 3. 5.

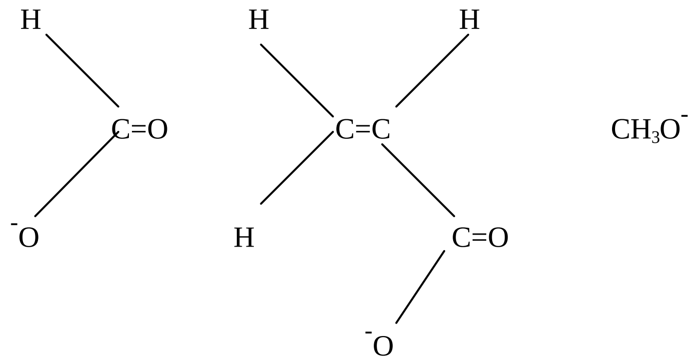
1. Comparer les structures électroniques de l'oxygène et de l'azote à celle du carbone excité, et envisager toutes les possibilités de remplissage des orbitales atomiques hybridées (représentation énergétiques et spatiales).
2. Après avoir donné la structure électronique du bore, expliquer en considérant les trois atomes N, O et B hybridés en sp^3, les diagrammes énergétiques de formation des orbitales moléculaires des molécules : (NH_3+ H^+) ; (NH_3+ H^-) ; (BH_3+ H^+) ; (BH_3+ H^-) ; (H_2O+ H^+) et (H_2O+ H^-).
3. En supposant l'oxygène toujours hybridé en sp^2 dans les composés organiques, faire apparaître ; les liaisons σ et π et les paires libres sp^2 ou p dans les molécules suivantes :



(A) **(B)** **(C)** **(D)**

- Que peut-on conclure quant à la nature des paires libres en fonction du type de liaison (C, O) ?

- Expliquer ensuite la différence de stabilité des ions suivants.



(E) **(F)** **(G)**

- Etant donné qu'à une stabilité plus grande correspond une basicité plus faible, déduire l'ordre de basicité croissant pour ces molécules.

Exercice V. 3. 6.

La molécule de butadiène $CH_2 = CH\text{-}CH = CH_2$ est plane.

1. Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.

2. Proposer deux formes géométriques du butadiène en respectant les valeurs des angles entre les liaisons.

Exercice V. 3. 7.

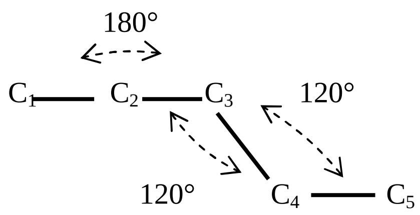
On considère la molécule organique suivante : $CH_3\text{-}CO\text{-}CH = CH\text{-}CN$

1. Donner la forme développée de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaisons.

2. Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone.
3. Préciser les atomes qui se trouvent dans le même plan.

Exercice V. 3. 8.

Soit le squelette carboné suivant :



Sachant que les atomes C_1, C_2 et C_3 sont alignés, que les cinq atomes sont dans le même plan et que les angles $C_2\hat{C}_3C_4$ et $C_3\hat{C}_4C_5$ sont égaux avec une valeur de 120°.

1. Donner la formule développée des deux hydrocarbures pouvant présenter cette géométrie en précisant le nombre et la position des atomes d'hydrogène.

2. Donner le type d'hybridation de chaque atome dans chacune des deux structures.

Exercice V. 3. 9.

Les molécules CCl_4, BCl_3 et BeH_2 ne sont pas polaires.

Que peut-on déduire qu'en à leur forme géométrique.

Quel est l'état d'hybridation des atomes C, B et Be dans ces trois composés ?

Exercice V. 3. 10.

Les structures des molécules suivantes sont :

CS_2 molécule linéaire

H_2CO ou Cl_2CO et $B(OH)_3$ molécules planes

CH_3-CCl_3 et CH_3-CH_2-CH_3 molécules tétraédriques

Que peut-on dire de l'état d'hybridation de chaque atome ?

Exercice V. 3. 11.

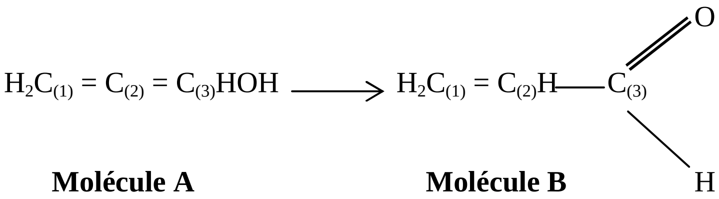
On considère les molécules : C_2H_2 ; N_2H_2 ; H_2O_2

Donner l'état d'hybridation des atomes C, N, O dans ces trois molécules ainsi que le nombre, la nature des liaisons et le nombre de doublets libres dans chacune d'elles.

V. 4. Conjugaison

Exercice V. 4. 1.

Soit la réaction d'isomérisation suivante :



Molécule A **Molécule B**

1. Préciser pour chaque molécule les états d'hybridation des atomes de carbone.

2. Donner la géométrie de ces molécules en indiquant les angles de liaisons.

Préciser pour la molécule A, les atomes qui se trouvent dans le même plan.

3. Sachant que l'énergie théorique de formation de la molécule B calculée à partir des énergies de liaison est de $-94{,}87 kJ.mol^{-1}$ alors que la valeur expérimentale de $-122{,}05 kJ.mol^{-1}$.

Expliquer pourquoi ces énergies ne sont pas identiques.

En déduire l'énergie de conjugaison.

Exercice V. 4. 2.

1. Donner une représentation spatiale simple des orbitales moléculaires (OM) dans le cas du butadiène, du benzène et de l'allène, en mettant en valeur les liaisons π et les orbitales p de départ.

Faire apparaître la conjugaison des orbitales.

2. Définir l'énergie de conjugaison. Expliquer la valeur de la longueur de liaison C-C dans le benzène.

On donne les longueurs de liaison C-C : dans les molécules suivantes

C_2H_6 : l_{C-C} = 1,54 Å　　　　C_2H_4 : $l_{C=C}$ = 1,35 Å

C_2H_2 : $l_{C≡C}$ = 1,20 Å　　　　C_6H_6 : l_{C-C} = 1,44Å

Exercice V. 4. 3.

Sachant que le moment dipolaire résultant de la molécule $C_2H_2F_2$ est nul. Préciser sa forme géométrique.

Exercice V. 4. 4.

1. Ecrire la structure électronique de l'azote et du fluor.

   En déduire le nombre de liaisons que peuvent établir ces atomes.

2. La difluorodiazine est une molécule plane. Les deux atomes de fluor sont liés chacun à un atome d'azote.

   a) Représenter le recouvrement spatial des orbitales dans N_2F_2.

   b) Quel est l'angle des liaisons $F\hat{N}N$?

   c) Si la molécule est apolaire (μ = 0), comment placez-vous les fluors dans la molécule N_2F_2 ?

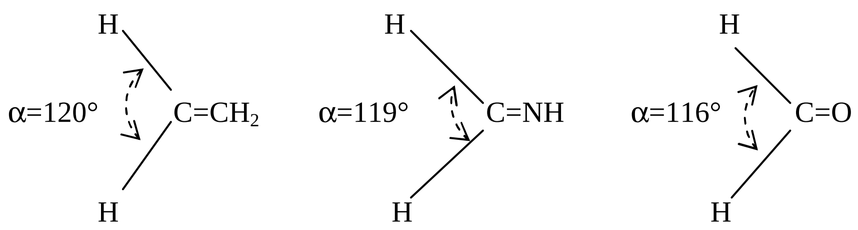
V. 5. Théorie de Gillespie : Modèle VSEPR

Exercice V. 5. 1.

Définir brièvement la théorie de Gillespie et à l'aide de cette théorie, préciser la géométrie des molécules suivantes : MgF_2 ; $AlCl_3$; CH_4 ; PCl_5 ; H_3O^+ ; H_2O ; $AsCl_3$; CO_2.

Exercice V. 5. 2.

On donne les trois molécules suivantes :



1. Préciser pour chaque molécule, l'état d'hybridation des atomes C, N et O.
2. L'angle α n'a pas la même valeur pour les trois molécules, pourquoi ?

Exercice V. 5. 3.

Prévoir la géométrie des molécules CO_2 et SO_2 sachant que:

$\mu_{CO2} = 0$ et $\mu_{SO2} \neq 0$.

Exercice V. 5. 4.

A l'aide de la théorie de Gyllespie, préciser la géométrie des molécules suivantes : H_2O ; H_2S ; H_2Se et H_2Te.

Expliquer comment varient les angles de liaisons $H\hat{X}H$ dans ces molécules.

Exercice V. 5. 5.

On donne les angles suivants :

Dans la molécule NH_3, l'angle $H\hat{N}H$ est égal à 107°.

Dans la molécule H_2O, l'angle $H\hat{O}H$ est égal à 105°.

Expliquer cette différence entre ces deux valeurs.

Exercice V. 5. 6.

A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes : BCl_3 et BF_3.

Expliquer comment varient les angles de liaisons $X\hat{B}X$ dans ces molécules.

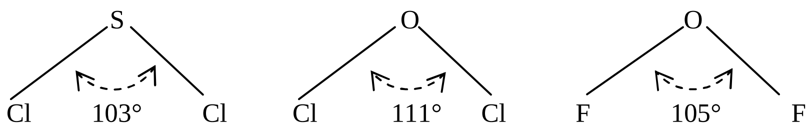
Exercice V. 5. 7.

Classer suivant l'angle de la liaisons $X\hat{P}X$ les molécules suivantes :

PI_3 ; PBr_3 ; PF_3, PCl_3

Exercice V. 5. 8.

Comment peut-on expliquer la différence des angles de liaison dans les molécules suivantes ?



Liaison chimique

V. 1. Représentation de Lewis

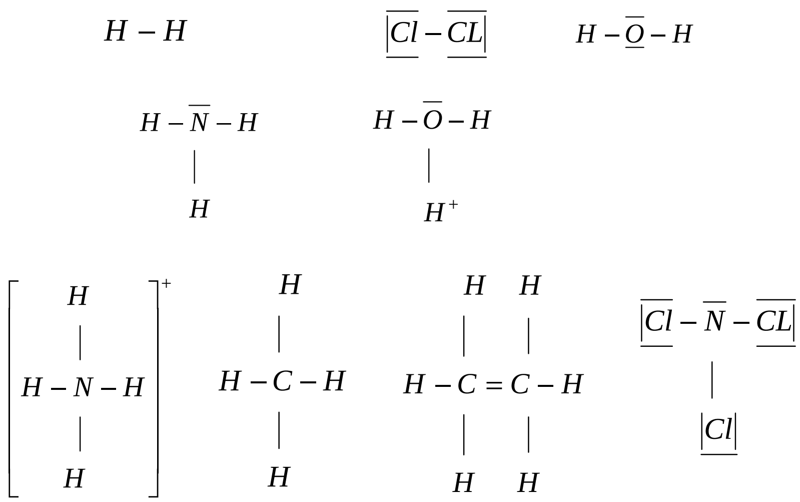
Exercice V. 1. 1.

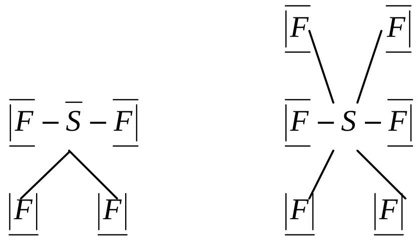
H (Z = 1) : $\underline{1s}^1$
He (Z = 2) : $\underline{1s}^2$
Li(Z = 3) : $1s^2\ \underline{2s}^1$
Be (Z = 4) : $1s^2\ \underline{2s}^2$
B (Z = 5) : $1s^2\ \underline{2s}^2\ \underline{2p}^1$
C(Z = 6) : $1s^2\ \underline{2s}^2\ \underline{2p}^2$
N(Z = 7) : $1s^2\ \underline{2s}^2\ \underline{2p}^3$
F (Z = 9) : $1s^2\ \underline{2s}^2\ \underline{2p}^5$
Ne(Z = 10) : $1s^2\ \underline{2s}^2\ \underline{2p}^6$

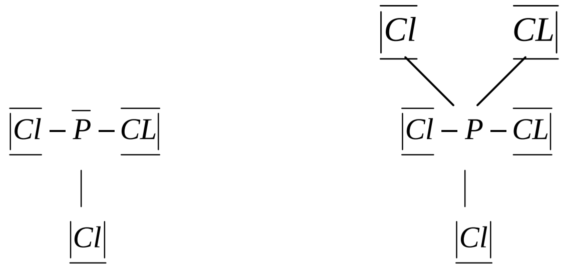


Exercice V. 1. 2.

1. Notation de Lewis des molécules et ions suivants :







2. <u>Règle de l'Octet</u> : Les atomes caractérisés par Z>4 tendent à posséder 8 électrons sur leur couche périphérique afin d'acquérir un état stable.

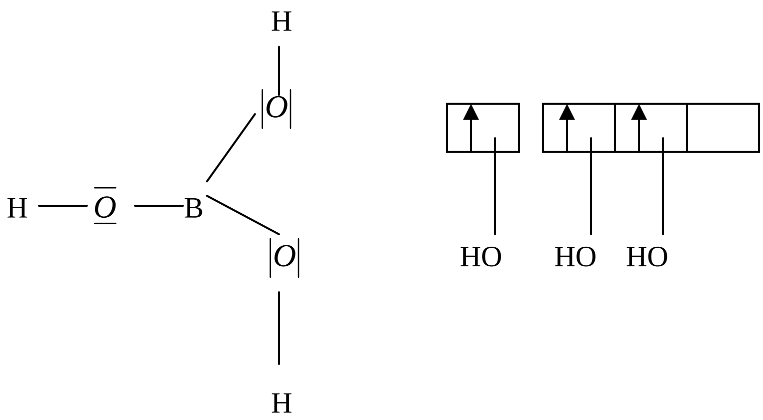
<u>Limite du modèle de l'octet</u>

- La règle de l'octet ne s'applique strictement qu'aux atomes C, N, O et F de la 2e période du tableau périodique.
- Ces atomes ne peuvent posséder que huit électrons au maximum sur leur couche périphérique (couche de valence).
- Par contre, un atome peut posséder
  - soit moins de huit électrons autour de lui : c'est le cas du bore

    Exemple : H_3BO_3
  - soit plus que huit électrons sur sa couche M (troisième période) : c'est le cas du phosphore.

    Exemple : PCl_5

B : $1s^2$ **<u>$2s^2$ $2p^1$</u>** B*(état excité) : $1s^2$ **<u>$2s^1$ $2p^2$</u>**



Les composés qui ne respectent pas la règle de l'Octet sont : $\mathbf{SF_4}$ **;** $\mathbf{SF_6}$ **;** $\mathbf{PCl_5}$

3. Formation des molécules $\mathbf{SF_6}$ **et** $\mathbf{PCl_5}$**.**

S (Z = 16) **:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{\mathbf{3s^2\ 3p^4\ 3d^0}}$

S*(Z = 16) **:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{\mathbf{3s^1\ 3p^3\ 3d^2}}$

6 électrons célibataires

P (Z = 15) **:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{\mathbf{3s^2\ 3p^3 3d^0}}$

P*(Z = 15) **:** $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \underline{\mathbf{3s^1\ 3p^3 3d^1}}$

5 électrons célibataires

Le soufre et le phosphore sont des atomes de la 3[e] période. Ils peuvent donc loger plus de 8 électrons en utilisant les orbitales atomiques 3d.

4. Dans l'azote et le phosphore, les électrons externes sont au nombre de 5 dont 3 électrons célibataires ; d'où l'existence de NCl_3 et de PCl_3.

La formation de PCl_5 fait intervenir 5 électrons célibataires qui se répartissent dans les sous couches 3s, 3p et 3d. Par contre, dans la couche externe de l'azote (n = 2 ; couche L) la sous couche d n'existe pas.

V. 2. Liaison chimique : covalente, polaire et ionique

<u>Exercice V. 2. 1.</u>

1. Les principaux résultats obtenus lors de l'étude de la formation de la liaison H-H.

<u>Aspect mathématique</u> : La méthode C.L.O.A

Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (C.L.O.A).

L'atome H_A possède une orbitale atomique (OA) $1s_A$ qui correspond à la fonction d'onde Ψ_A

L'atome H_B possède une orbitale atomique (OA) $1s_B$ qui correspond à la fonction d'onde Ψ_B

La molécule $H_A - H_B$ possède une orbitale moléculaire (OM) Ψ_{AB}

Avec $\Psi_{AB} = a\,\Psi_A + b\,\Psi_B$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (probabilité de présence).

$$\Psi_{AB}^2 = (a\,\Psi_A + b\,\Psi_B)^2 = a^2\Psi_A^2 + 2\,ab\,\Psi_A\,\Psi_B + b^2\Psi_B^2$$

La probabilité de trouver l'électron autour du noyau est égale à :

$a^2\,\Psi_A^2$: si l'électron est proche de l'atome H_A

$b^2\,\Psi_B^2$: si l'électron est proche de l'atome H_B

$2\,ab\,\Psi_A\,\Psi_B$: si l'électron est situé entre de l'atome H_A et l'atome H_B assurant la liaison.

Pour des raisons de symétrie, les atomes H_A et H_B jouent le même rôle et il n'y a pas de raison pour que l'électron soit plus près de H_A que de H_B ou inversement.

La probabilité de trouver l'électron près de H_A est donc égale à la probabilité de le trouver prés de H_B.

Nous avons donc : $a^2\,\Psi_A^2 = b^2\,\Psi_B^2$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont identiques (type 1s).

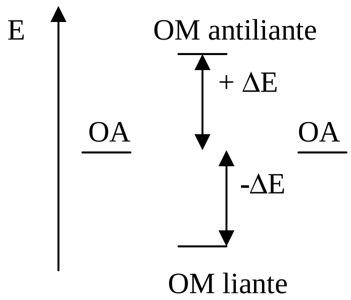
D'où $a^2 = b^2$ et $b = \pm a$

$\Psi_{AB} = a\,\Psi_A + a\,\Psi_B = a\,(\Psi_A + \Psi_B)$ Orbitale moléculaire (OM) liante

$\Psi_{AB} = a\ \Psi_A - a\ \Psi_B = a\ (\Psi_A - \Psi_B)$ Orbitale moléculaire (OM) antiliante

Ainsi le recouvrement de deux Orbitales Atomiques (OA) donne naissance à deux Orbitales Moléculaires (OM):

- **Une orbitale liante** d'énergie plus basse que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).
- Recouvrement de deux lobes "semblables". Dans ce type d'orbitale moléculaire (OM), les électrons ont une forte probabilité d'occupation de l'espace situé entre les noyaux, ce qui conditionne une liaison efficace.
- **Une orbitale antiliante** d'énergie plus haute que celle des deux Orbitales Atomiques (OA).
- Recouvrement de deux lobes de signes opposés. Cette orbitale moléculaire (OM) possède un plan nodal où la probabilité de rencontrer des électrons est nulle. Dans ce type d'orbitale moléculaire (OM), les électrons ont plus de chance de se trouver en dehors de l'espace internucléaire.



Représentation schématique de l'interaction de 2 OA pour engendrer 2 OM

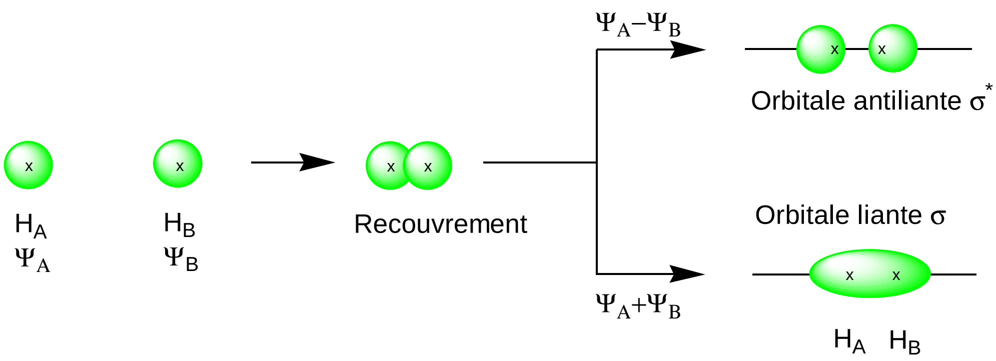
2. Les orbitales moléculaires qui peuvent se former lors du recouvrement des orbitales s-s ; s-p et p-p sont :

Recouvrement axial : Si le recouvrement s'effectue de telle sorte que les deux orbitales atomiques mettent en commun leur axe de symétrie (ou un de leurs axes de symétrie), qui devient celui de l'orbitale moléculaire, il s'agit d'une liaison sigma σ.

Les recouvrements des orbitales atomiques s-s et s-p permettent la formation des liaisons sigma σ.

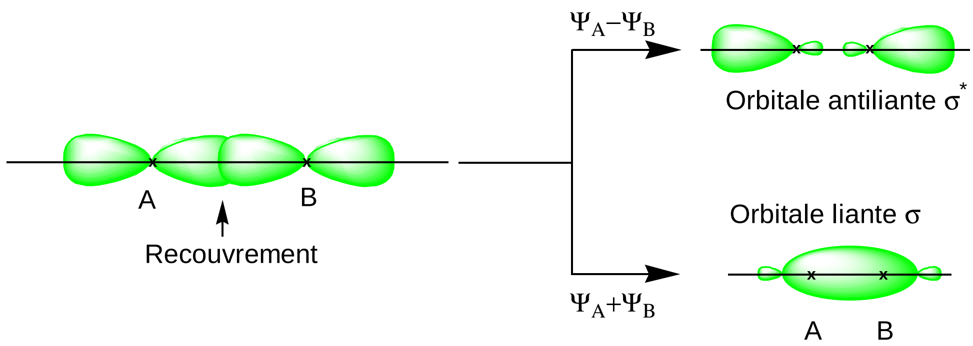
Il y a aussi le recouvrement axial entre deux OA de type p.

Recouvrement axial entre s et s



Combinaisons liante et antiliante de deux OA s

Recouvrement axial entre p et p



Combinaisons liante et antiliante de deux OA p_z et p_z

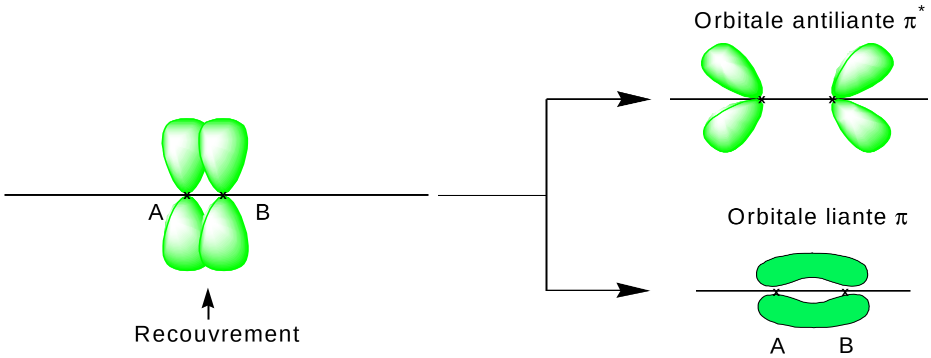
Recouvrement latéral : ce recouvrement ne peut s'effectuer que entre deux orbitales p où les orbitales atomiques sont orientées perpendiculairement à l'axe internucléaire.

Il s'agit d'une liaison π.

Toutes les liaisons simples sont du type σ, alors que les liaisons doubles ont une de type σ et une de type π.

Les liaisons triples ont une de type σ et deux de type π.

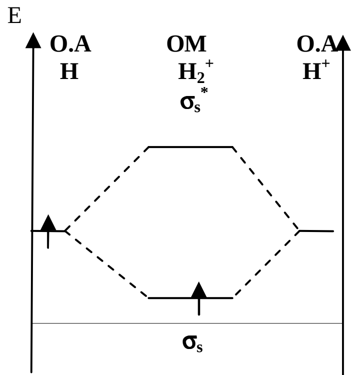
Recouvrement latéral entre p et p



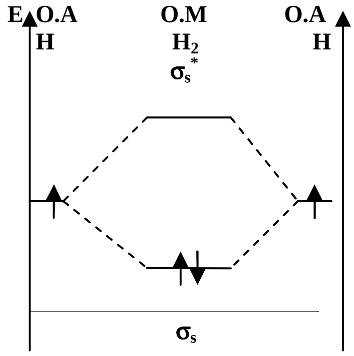
Liaison π entre des orbitales atomiques ($2p_x + 2p_x$) ou ($2p_y + 2p_y$).

Exercice V. 2. 2.

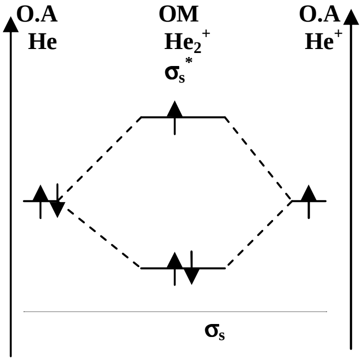
1. Diagramme énergétique et structure électronique moléculaire des espèces chimiques suivantes : H_2^+ ; H_2 ; He_2^+ ; He_2.



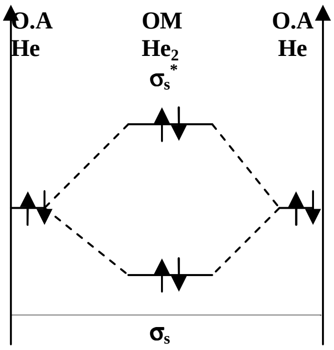
L'indice (ou nombre) de liaison de $\mathbf{H_2^+}$ est : i =1/2(n-n*)= 1/2(1-0) = ½



L'indice de liaison de $\mathbf{H_2}$ est i = 1/2(2-0) = 1



L'indice de liaison de **He_2^+** est i = 1/2(2-1) = ½



L'indice de liaison de **He_2** est i =1/2(2-2) = 0

Les structures électroniques des molécules et des ions suivants sont :

H_2^+ : σ_s^1 **H_2: σ_s^2** **He_2^+: $\sigma_s^2\sigma_s{*}^1$** **He_2: $\sigma_s^2\sigma_s{*}^2$**

2. Quand l'indice de liaison (i) augmente, la longueur de liaison (l) diminue, l'énergie de dissociation (E_{diss}) augmente et la stabilité augmente dans le sens : H_2> H_2^+>He_2^+.

Remarque : Dans la molécule He_2^+, la liaison est affaiblie par la présence d'un électron sur l'orbitale moléculaire antiliante **σ_s***; d'où sa longueur de liaison légèrement supérieure à celle de H_2^+.

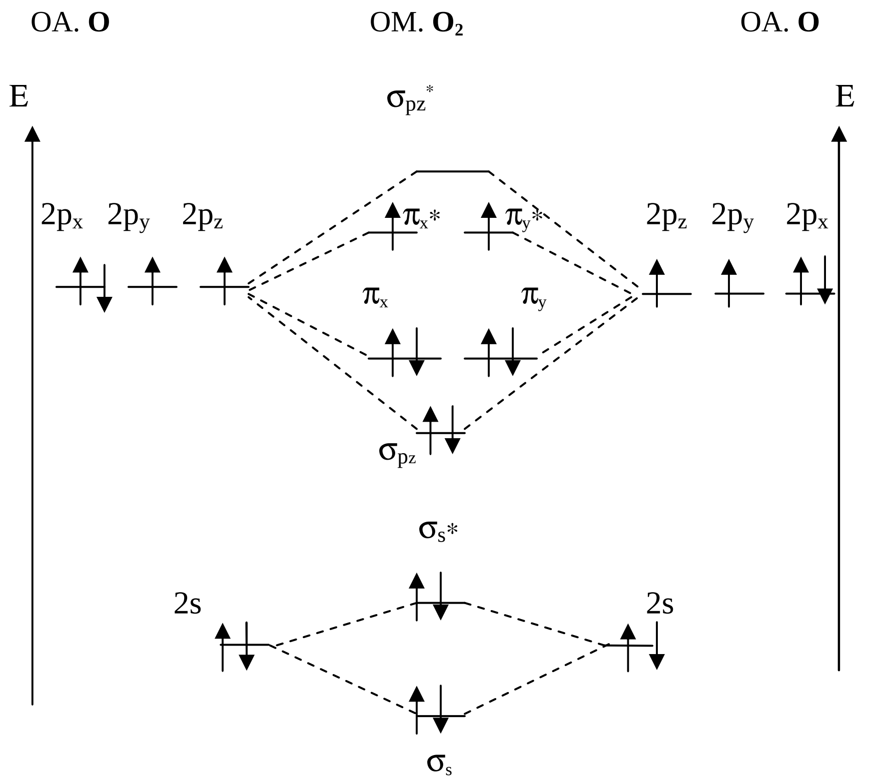
	H_2	**H_2^+**	**He_2^+**
i	1	1/2	1/2
l (Å)	0,74	1,06	1,08
E_{diss}(kJ/mol)	432	256	251

La molécule He_2 n'existe pas car son indice de liaison est nul.

Exercice V. 2. 3.

1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire de O_2 :

O (Z = 8): $1s^2$ **$2s^22p^4$**



La structure électronique de O_2 est : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_{pz}^2\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ (\pi_x^{*1} = \pi_y^{*1})$

L'indice de liaison est : $i(O_2) = ½(n-n^*) = ½(8 - 4) = 2$

2. Structure électronique des ions moléculaires suivants : O_2^- ; O_2^+ et O_2^{2-}

- La structure électronique de O_2^- est :

$$\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_{pz}^2\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ (\pi_x^{*2} = \pi_y^{*1})$$

- La structure électronique de O_2^{2-} est :

$$\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_{pz}^2\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ (\pi_x^{*2} = \pi_y^{*2})$$

- La structure électronique de O_2^+ est :

$$\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ \sigma_{pz}^2\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ \pi_x^{*1}$$

3. Comparaison du nombre de liaisons et de la longueur de liaison de ces ions avec O_2

$i(O_2) = ½(8-4) = 2$ $i(O_2^-) = ½(8-5) = 1,5$

$i(O_2^+) = ½(8-3) = 2,5$ $i(O_2^{2-}) = ½(8-6) = 1$

Lorsque l'indice de liaison augmente, la longueur de liaison diminue :

$i(O_2^+) > i(O_2) > i(O_2^-) > i(O_2^{2-})$

$l(O_2^+) < (O_2) < l(O_2^-) < l(O_2^{2-})$

D'où les longueurs de liaison suivantes :

$l(O_2^+) = 1,12$ Å $l(O_2) = 1,21$ Å

$l(O_2^-) = 1,26$ Å $l(O_2^{2-}) = 1,49$ Å

4. Quand la longueur de la liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation ΔH_d diminue :

$\Delta H_d(O_2^+) > \Delta H_d(O_2) > \Delta H_d(O_2^-) > \Delta H_d(O_2^{2-})$.

<u>Exercice V. 2. 4.</u>

La famille du carbone (Z = 6) comporte dans l'ordre les éléments suivants : C, Si, Ge, Sn, Pb.

1. **1.** La configuration électronique de l'atome de carbone à l'état fondamental est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$.
2. **2.** Le germanium est de la même famille que le carbone. La structure de sa couche de valence est donc : $ns^2\ np^2$.

Pour le carbone, le numéro de la période est n = 2, pour le silicium n = 3 et donc pour le germanium n = 4.

Ceci nous permet de conclure que la configuration électronique de l'atome de germanium (Ge) à l'état fondamental est :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4\mathbf{4s^2}\ 3d^{10}\ \mathbf{4p^2}$ d'après la règle de Klechkowski.

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ \underline{\mathbf{4s^2\ 4p^2}}$ d'après la disposition spatiale.

La configuration électronique de l'ion Ge^{2+}est donc :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ \underline{\mathbf{4s^2}}$.

3. L'atome X appartient à la même période que celle du germanium (Ge) et au groupe VI_B.

Il appartient donc à la période n = 4 et possède six électrons de valence.

La structure de sa couche de valence doit être : $4s^2\ 3d^4$. Or cette structure est instable.

La structure la plus stable est donc $4s^1\ 3d^5$ (la sous couche 3d est semi remplie).

La configuration électronique de l'atome X à l'état fondamental est finalement $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^1 3d^5$.

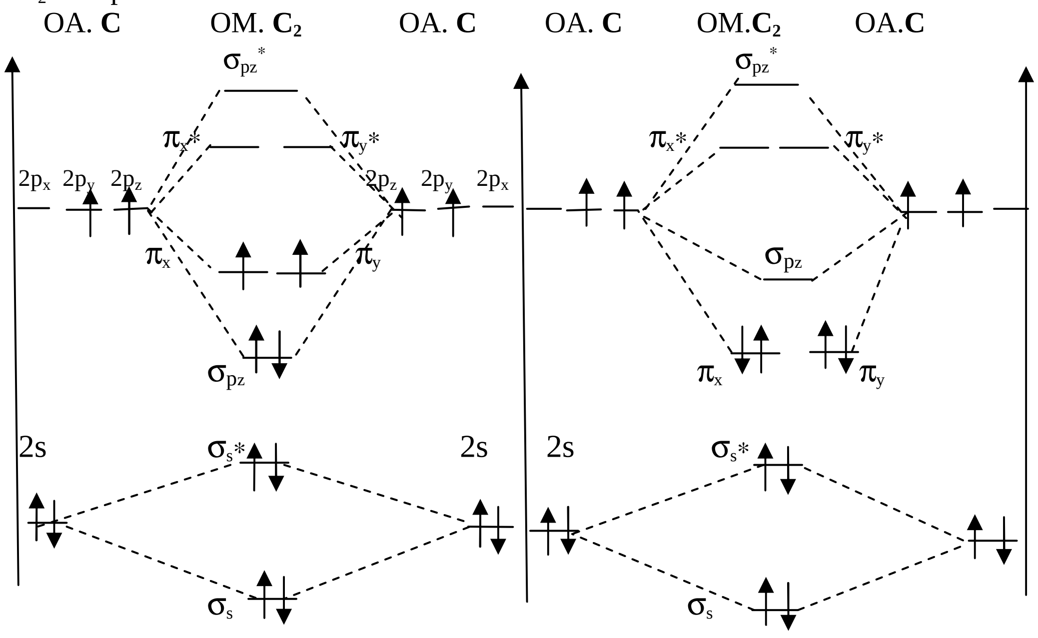
4. Dans une colonne (ou groupe chimique) du tableau périodique, le nombre de couches augmente du haut vers le bas.

Par conséquences, le rayon atomique augmente du haut vers le bas.

Le rayon des atomes augmente ainsi dans l'ordre : C, Si, Ge, Sn, Pb.

5. C (Z = 6) : $1s^2$ $\underline{\mathbf{2s^2\ 2p^2}}$

Deux diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires de la molécule C_2 sont possibles :



Sans interaction entre les orbitales atomiques s et p

Avec interaction entre les orbitales atomiques s et p
Inversion des OM π_x et π_y avec l'OM σ_{pz}

La présence d'électrons célibataires sur les OM de C_2 rend cette molécule paramagnétique. Par contre, quand les électrons sont appariés, la molécule C_2 possède un caractère diamagnétique.

La molécule C_2 étant diamagnétique, nous avons une interaction entre les orbitales atomiques s et p.

La structure électronique de C_2 est donc : $\boldsymbol{\sigma_s^2\,\sigma_s^{*2}\,(\pi_x^2 = \pi_y^2)}$

Remarque **:** pour les molécules homonucléaires formées d'atomes ayant leur numéro atomique inférieur ou égal à sept ($Z \leq 7$), il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires π_x et π_y avec l'orbitale moléculaire σ_{pz}.

Exercice V. 2. 5.

- La famille du bore comporte dans l'ordre les éléments suivants :

B ; Al ; Ga ; In.

1. a) La structure électronique du bore(B : Z=5) est : $1s^2$ $\mathbf{2s^2}$ $\mathbf{2p^1}$. La famille du bore possède une couche de valence de structure de type $\mathbf{ns^2\ np^1}$

Pour le bore, le numéro de la période est n = 2. Pour l'aluminium, ce numéro est égal à 3. Pour le gallium, il est égal à 4. Pour l'indium, il est égal à 5.

Les structures électroniques sont donc :

Al : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ $\mathbf{3s^2\ 3p^1}$ **ou** **[Ne]** $\mathbf{3s^2\ 3p^1}$

Ga : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ $\mathbf{4s^2}3d^{10}\mathbf{4p^1}$ **ou** **[Ar]** $3d^{10}$ $\mathbf{4s^2 4p^1}$

In : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6$ $\mathbf{5s^2}$ $4d^{10}$ $\mathbf{5p^1}$ **ou** **[Kr]**$4d^{10}$ $\mathbf{5s^2 5p^1}$

b) L'atome X appartient à la même période que celle de l'aluminium (n = 3) et au groupe chimique I_A. (1seul électron de valence).

La structure de sa couche de valence est donc **:** $\mathbf{3s^1}$.

La structure électronique de l'atome X est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ $\mathbf{3s^1}$

C'est l'atome de sodium Na.

c) L'atome Y appartient à la même période que celle de l'aluminium

(n = 3) et au groupe chimique VII_A. (7 électrons de valence).

La structure de sa couche de valence est donc **:** $\mathbf{3s^2\,3p^5}$.

La structure électronique de l'atome Y est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \mathbf{3s^2\ 3p^5}$
C'est l'atome du chlore (Cl).

2. L'atome X appartient à la famille des alcalins et l'atome Y appartient à la famille des halogènes.

3. La nature de la liaison dans la molécule XY (NaCl) sera une liaison ionique car la différence d'électronégativité est grande.

4. L'énergie d'ionisation des éléments de la famille du bore diminue du bore à l'indium car le rayon augmente du bore à l'indium.

5. Les atomes X, Al et Y appartiennent à la même période (n=3).

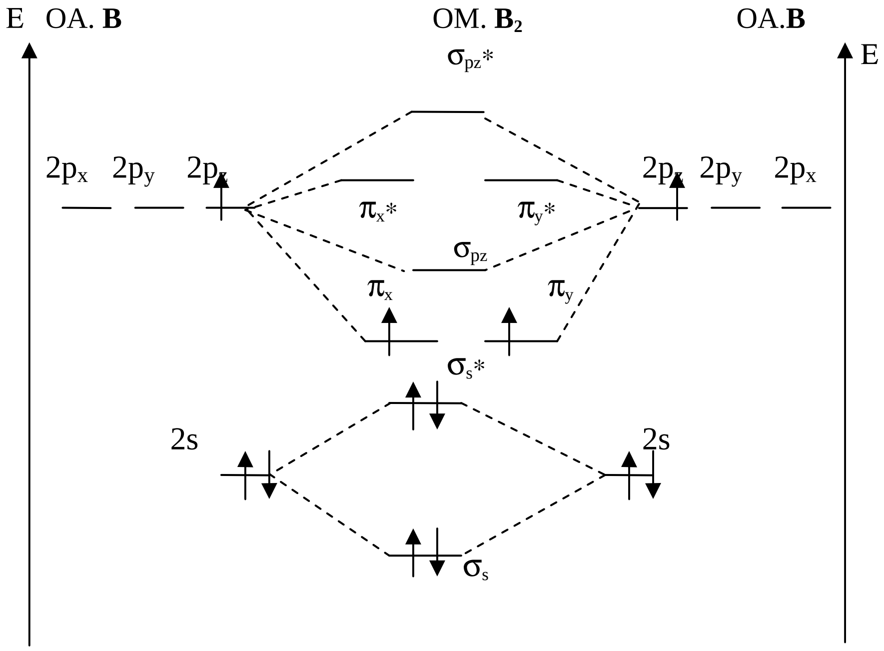
Le nombre de couche étant constant, la force d'attraction entre le noyau et les électrons augmente puisque le numéro atomique augmente de X vers Y.

Par conséquences, le rayon atomique diminue de X vers Y et l'énergie d'ionisation augmente de X vers Y.

$$r_X > r_{Al} > r_Y \quad \rightarrow \quad I_X < I_{Al} < I_Y$$

6. Pour la molécule homonucléaire B_2 (B : Z=5 < 7), il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires π_x et π_y avec l'orbitale moléculaire σ_{pz}.

B(Z = 5) : $1s^2\ \mathbf{2s^2\ 2p^1}$



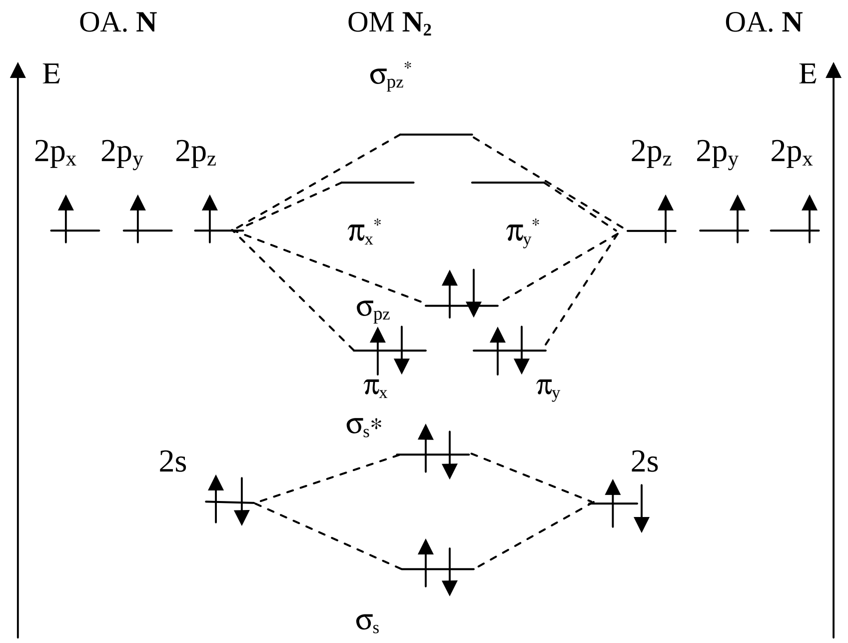
La structure électronique de la molécule B_2 est : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ (\pi_x^1 = \pi_y^1)$
La présence d'électrons célibataires sur les orbitales moléculaires de B_2 lui confère des propriétés paramagnétiques.

Exercice V. 2. 6.

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule homonucléaire N_2 : (N : Z=7)

Il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires π_x et π_y avec l'orbitale moléculaire σ_{pz}.

1. N(Z = 7) : $1s^2$ **$2s^2\ 2p^3$**



La structure électronique de la molécule N_2 est : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ \sigma_{pz}^{\ 2}$

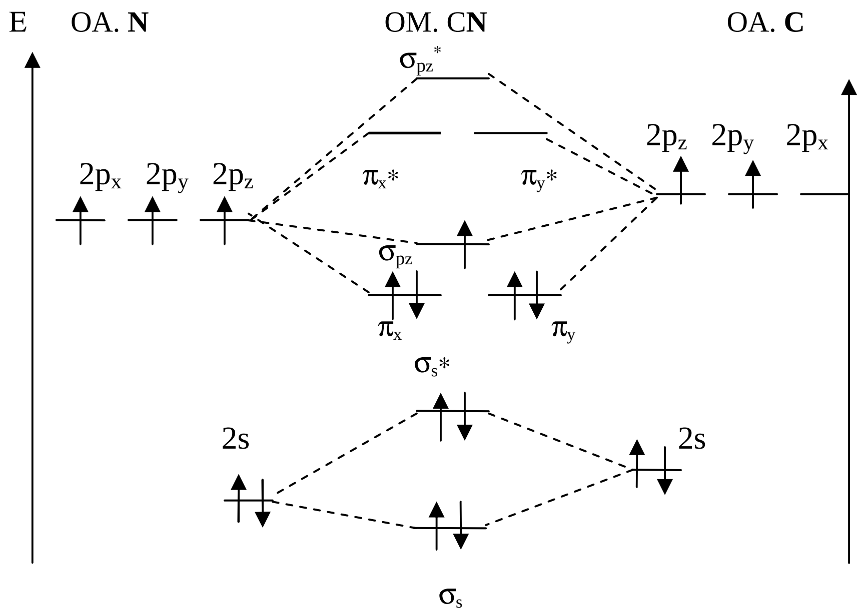
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule hétéronucléaire de CN :

Pour les molécules hétéronucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique, il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires π_x et π_y avec l'orbitale moléculaire σ_{pz}.

N(Z = 7) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^3$** C(Z = 6) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^2$**

L'atome d'azote N est plus électronégatif que l'atome de carbone. Les valeurs des énergies des orbitales atomiques de l'azote sont donc plus faibles que celles du carbone.

Le diagramme énergétique, dans ce cas, est assymétrique.



La structure électronique de la molécule CN est : $\sigma_s^2\, \sigma_s^{*2}\, (\pi_x^2 = \pi_y^2)\, \sigma_{pz}^1$

2. Les propriétés magnétiques de N_2 et CN.

La présence d'électron célibataire sur les orbitales moléculaires de CN rend cette molécule paramagnétique.

Par contre dans la molécule N_2, nous trouvons que les électrons sont appariés ; ce qui confère à N_2 un caractère diamagnétique.

3. Comparaison de la stabilité des espèces chimiques :

N_2 et N_2^+ ; CN et CN^-

$i(N_2) = ½(8-2) = 3$ $i(N_2^+) = ½(7-2) = 2,5$

$i(CN) = ½(7-2) = 2,5$ $i(CN^-) = ½(8-2) = 3$

Lorsque l'indice de liaison diminue, la longueur de liaison augmente, l'interaction s'affaiblit, la force de la liaison devient moins intense et l'énergie de dissociation ΔH_d diminue :

$i(N_2^+) < i(N_2)$ ➔ $\Delta H_d(N_2^+) < \Delta H_d(N_2)$

N_2^+ est moins stable que N_2

$i(CN) < i(CN^-)$ ➔ $\Delta H_d(CN) < \Delta H_d(CN^-)$

CN est moins stable que CN^-

Exercice V. 2. 7.

1. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de CO :

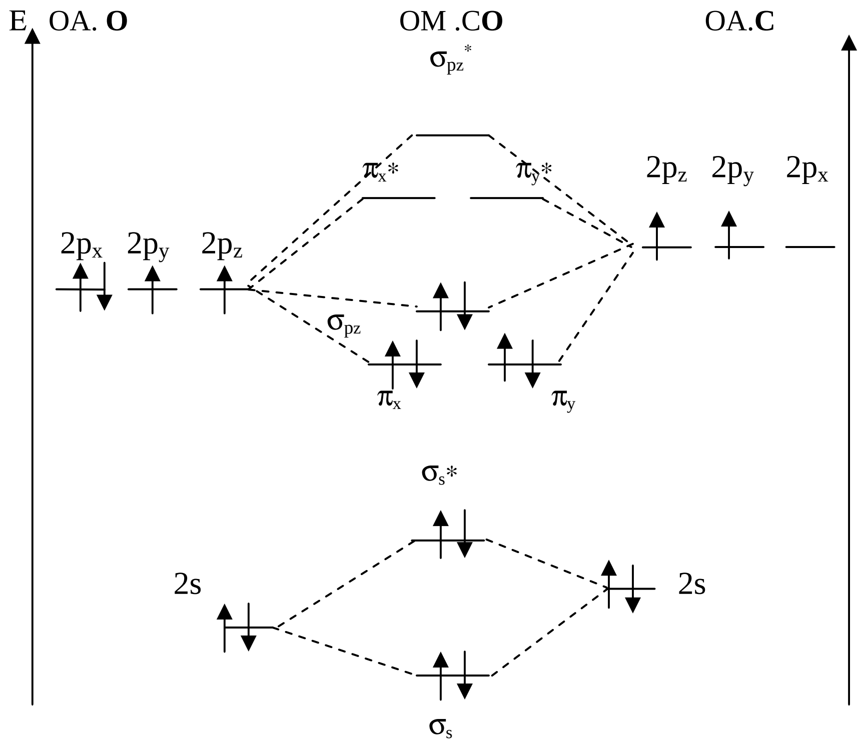
Pour les molécules hétéronucléaires formées à partir d'atomes de la deuxième période du tableau périodique, il y a des interactions entre les orbitales atomiques s et p qui impliquent une inversion des orbitales moléculaires π_x et π_y avec l'orbitale moléculaire σ_{pz}.

C (Z = 6) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^2$**

O (Z = 8) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^4$**

L'atome d'oxygène O est plus électronégatif que l'atome du carbone. Les énergies des OA de l'oxygène sont donc plus faibles que celles du carbone. Le diagramme énergétique, dans ce cas, est asymétrique.

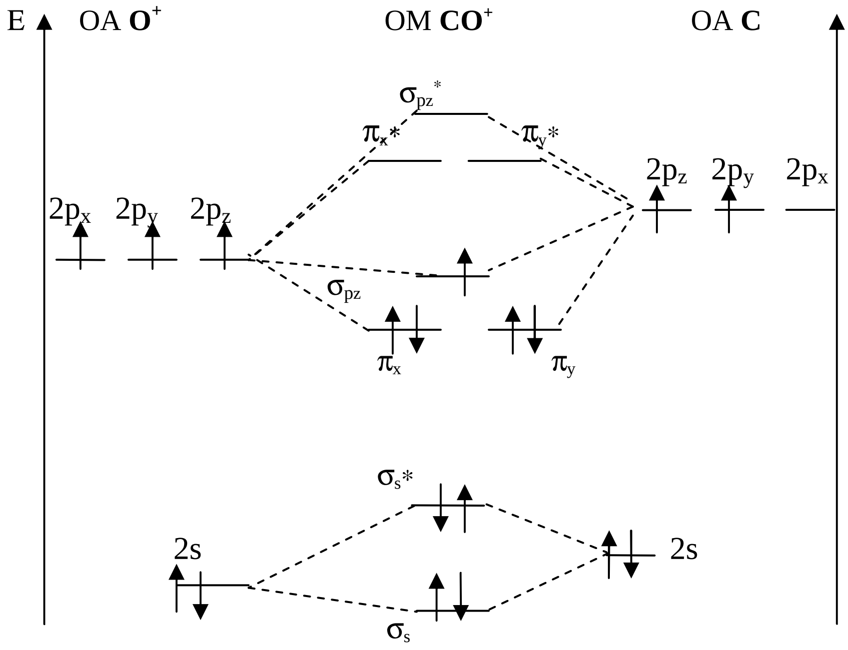
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de **CO**



La structure électronique de la molécule CO est : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ ((\pi_x^2 = \pi_y^2)\ \sigma_{pz}^{\ 2}$

L'indice de liaison est : i(CO) = ½(8-2) = 3

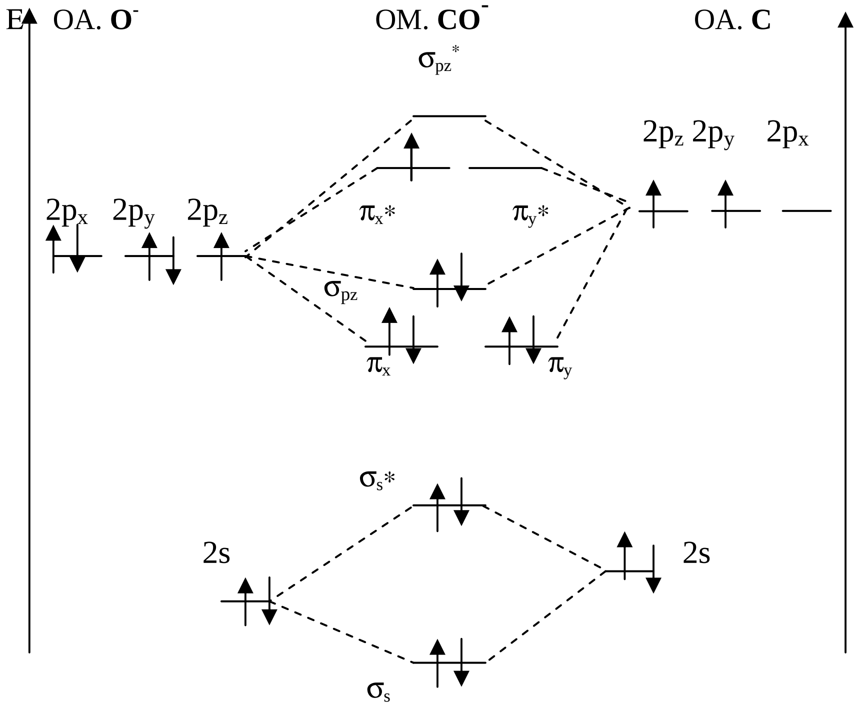
Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de **CO^+**



La structure électronique de la molécule CO^+ est : $\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ \sigma_{pz}^{\ 1}$

L'indice de liaison est : i (CO^+) = ½(7-2) = 2,5

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires (OM) de la molécule de **CO^-**



La structure électronique de la molécule CO^- est :

$$\sigma_s^2\ \sigma_s^{*2}\ (\pi_x^2 = \pi_y^2)\ \sigma_{pz}^2\ \pi_x^{*1}$$

L'indice de liaison est : i (CO^-) = ½(8-3) = 2,5

4. Les indices de liaisons sont : i (CO) = ½(8-2) = 3

i (CO^-) = ½(8-3) = 2,5 i (CO^+) = ½(7-2) = 2,5

5. La présence d'un électron célibataire sur les orbitales moléculaires de CO^- et CO^+ rend ces molécules paramagnétiques.

Par contre dans la molécule CO, les électrons sont appariés ; ce qui confère à CO un caractère diamagnétique.

<u>Exercice V. 2. 8</u>.

1. Classement par ordre d'électronégativité (χ) croissante :

L'électronégativité est la tendance de l'atome considéré d'attirer vers lui les électrons de liaison.

Dans le tableau périodique, l'électronégativité croit du bas vers le haut dans une colonne et de gauche vers la droite dans une période (dans le sens de diminution du rayon atomique).

F, Cl, Br ; I : Ces éléments appartiennent à la même colonne ➔ $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$

O ; S ; Se : Ces éléments appartiennent à la même colonne ➔ $\chi_O > \chi_S > \chi_{Se}$

C ; N ; O, F : Ces éléments appartiennent à la même période ➔ $\chi_F > \chi_O > \chi_N > \chi_C$

2. Caractère principal (ionique, polaire, covalent) des liaisons dans :

H-F ; K-Cl ; H-Cl et H-H.

La différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre l'élément le plus électronégatif F(4,0) et le moins électronégative Cs (0,8) étant égal à 3,2, nous pouvons admettre que la liaison CsF est purement ionique.

Ainsi lorsque $\Delta\chi$ est de l'ordre de 1,6(correspondant à 3,2/2), la liaison entre deux atomes est à 50% ionique.

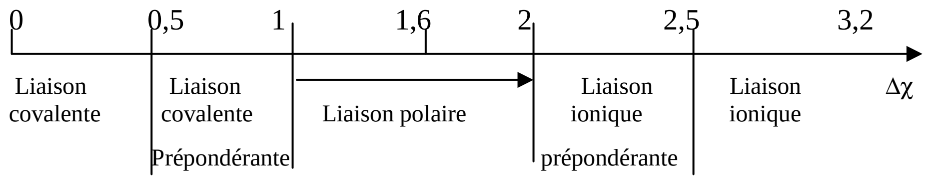
Si $\Delta\chi$ >>1,6 - le caractère ionique prédomine (Vers $\Delta\chi \geq 2$)

Si $\Delta\chi$ <<1,6 - le caractère covalent prédomine. (Vers $\Delta\chi \leq 1$)

Si $1 \leq \Delta\chi \leq 2$ - la liaison est polaire (les atomes portent des charges partielles $\pm\delta$)

Si $\Delta\chi <$ 0,5 - la liaison est covalente.

Si $\Delta\chi >$ 2,5 - la liaison est ionique (on suppose que chaque atome porte une charge égale à 1électron)



Pour KF, $\Delta\chi$ = 3,2 - le caractère est ionique. (K^+, F^-)

Pour KCl, $\Delta\chi$ = 2,3 - le caractère est ionique prépondérant mais moins marqué

Pour HF, $\Delta\chi$ = 1,8 - la liaison est polaire. Les atomes portent des charges partielles : $H^{\delta+}$-$F^{\delta-}$.

Pour HCl, $\Delta\chi$ = 0,9 - la liaison est polaire mais moins marquée.

Pour HH, $\Delta\chi$ = 0 - la liaison est covalente pure.

3. Si la liaison est polaire, deux charges δ^+ et δ^- sont placées sur les atomes de la molécule (HF) à une distance d avec un moment dipolaire égal à :

$$\boldsymbol{\mu} = q.d = \delta.e.d \text{ (en électron. Å)}$$

Avec 1 electron.Å = 4,8Debye, nous avons : $\boldsymbol{\mu} = \delta.e.\ d\ .4,8$ (en Debye)

Avec δ=1, nous supposons que la liaison est purement ionique.

Le moment dipolaire théorique est : $\boldsymbol{\mu}_{\text{théorique}} = 1.e.\ d\ .4,8$ (en Debye)

En réalité, la liaison est partiellement ionique.

C'est pourquoi nous avons δ compris entre 0 et 1

Le pourcentage ionique = $(\boldsymbol{\mu}_{\text{expérimental}}/\boldsymbol{\mu}_{\text{théorique}}).100\%$

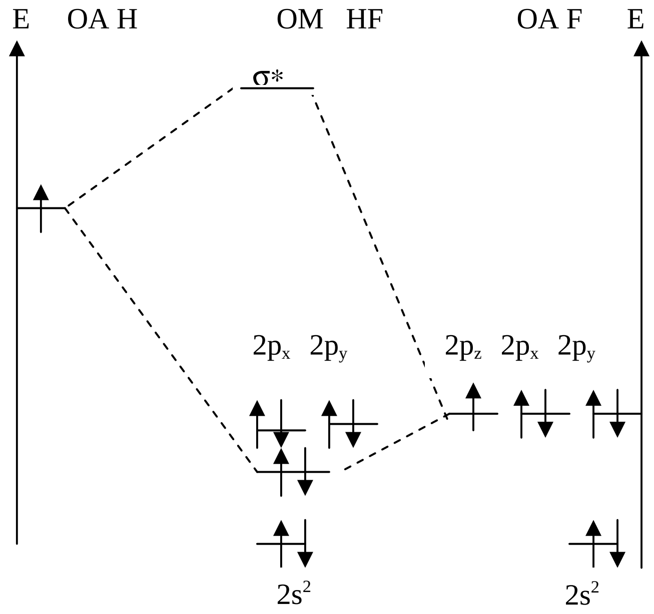
	KF	**KCl**	**HF**	**HCl**	**H_2**
d (Å)	2,17	2,67	0,92	1,28	0,952
$\mu_{\text{expérimental}}$ (D)	9,62	10,10	1,82	1,04	0
$\mu_{\text{théorique}}$ (D)	10,46	2,82	4,42	6,1	4,57
δ	0,924	0,788	0,412	0,176	0
% ionique	92,4	78,8	41,2	17,6	0
% covalent	7,6	21,2	58,8	82,4	100

4. Diagramme énergétique de la formation HF

F (Z = 9) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^5$**

H (Z = 1) : **$1s^1$**

L'atome F est plus électronégatif que l'atome H. Les énergies des OA du fluor sont donc plus faibles que celle de l'hydrogène.



Exercice V. 2. 9.

1. Dans le cas d'une liaison purement ionique, le moment dipolaire est donné par la relation :

$\boldsymbol{\mu} = \delta.e.d.$ (en e. Å) = $\delta.e.d.4{,}8$ (en Debye)

$\mu_{th} = \delta.e.d.4{,}8$ (en Debye) avec $\delta = 1$

	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
d(Å)	0,92	1,27	1,40	1,61
μ_{exp}(D)	4,41	6,16	6,79	7,81

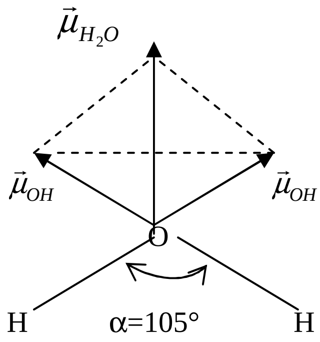
2. δ = (**μ** expérimental/**μ** théorique)

$\delta_{HF} = 0{,}408$ $\delta_{HCl} = 0{,}173$ $\delta_{HBr} = 0{,}116$ $\delta_{HI} = 0{,}048$

Ces molécules sont polaires. Les valeurs de δ montrent que le caractère ionique de la liaison décroît de HF à HI.

Exercice V. 2. 10.

1. Moment dipolaire de la molécule H_2O :



L'oxygène étant plus électronégatif que l’hydrogène, la liaison O-H est polarisé.

Il existe donc un moment dipolaire $\vec{\mu}_{OH}$ ayant pour direction chaque liaison O-H, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs $\vec{\mu}_{OH}$, on obtient le moment dipolaire $\vec{\mu}_{H_2O}$ de la molécule qui est dirigé suivant la bissectrice de l’angle HÔH.

$$\vec{\mu}_{H_2O} = 2\vec{\mu}_{OH}$$

$$\mu_{H2O} = 2\mu_{OH} \ . \ \cos(\alpha/2) = 2 \ . \ 1{,}51\cos(105/2) = 1{,}84\ Debye$$

2. Pourcentage ionique de la liaison O-H dans H_2O.

Le pourcentage ionique = (**μ** expérimental/**μ** théorique).100%

Le moment dipolaire théorique : **μ** = δ.e.d. 4,8 (en Debye) avec δ = 1

μ_{O-H} = 1,51D et d_{O-H} = 0,96 Å.

% ionique = [1,51/(1. 0,96 .4,8)] .100 = 32,8

La liaison est de 33% ionique.

V. 3. Hybridation

Exercice V. 3. 1.

1. Définition de la théorie d'hybridation :

L'hybridation permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules.

- L'hybridation **sp^3** permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que CH_4 ou NH_4^+ dont l'angle de liaison HCH ou HNH est égal à 109°28.

Ce qui distribue les atomes d'hydrogène au sommet d'un tétraèdre régulier. Le carbone ou l'azote occupe le centre.

Dans ce cas, l'orbitale **s** forme avec les trois orbitales **p** de la même couche, quatre orbitales hybridées **sp^3**.

- L'hybridation **sp^2** permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules telles que C_2H_4.

Cette molécule est plane où chaque atome de carbone n'est lié qu'à trois atomes (un atome de carbone et deux hydrogènes).

Les angles entre les liaisons sont identiques (120°).

Ceci s'explique par le fait que l'orbitale **s** forme avec les deux orbitales **p** de la même couche, trois orbitales hybridées **sp^2** coplanaires.

Il reste une orbitale **p** non hybridée pour chaque atome de carbone.

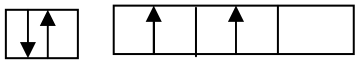
Ces orbitales p pures qui sont perpendiculaires au plan de la molécule vont ainsi assurer la double liaison entre les carbones

- L'hybridation **sp** permet d'expliquer la configuration spatiale des molécules comme l'acétylène C_2H_2 : molécule linéaire avec deux carbones triplement liés. Dans ce cas, l'orbitale **s** forme avec une orbitale **p** de la même couche, deux orbitales hybridées **sp**.

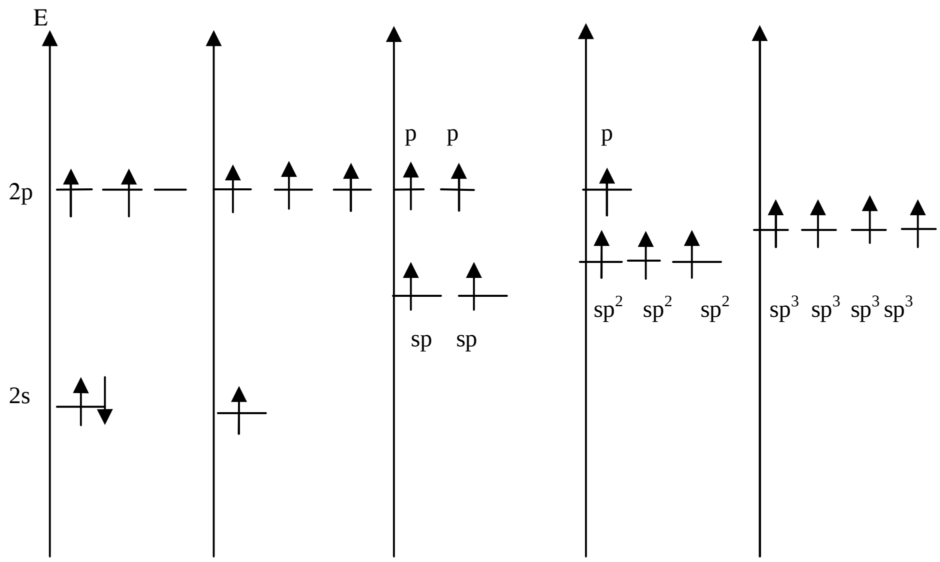
Il reste deux orbitales **p** non hybridées pour chaque atome de carbone, qui assurent deux liaisons π entre les carbones.

2. Niveaux d'énergie des électrons de la dernière couche de l'atome de carbone dans : l'état fondamental, l'état excité et les différents états hybridés.

C(Z = 6) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^2$**

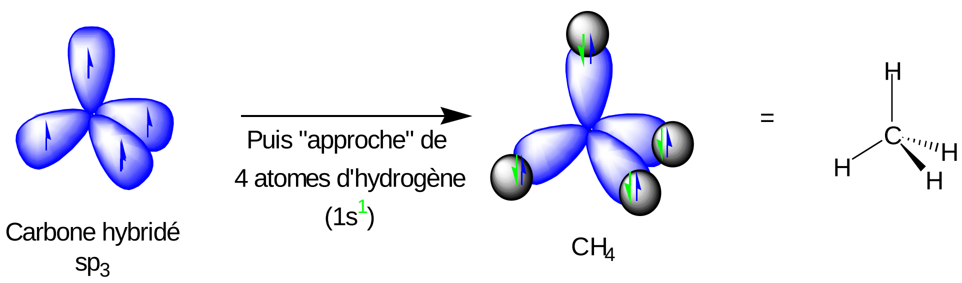


Représentation schématique de la couche de valence



3. Configuration spatiale des trois états hybridés (s, p) dans un repère cartésien (l'atome de carbone occupe le centre).

Hybridation sp^3

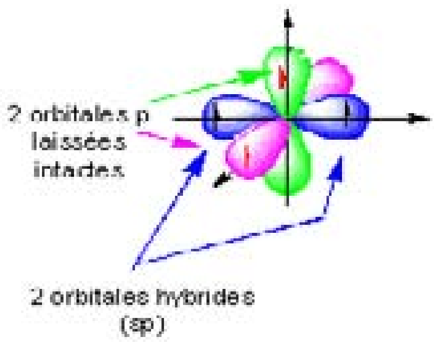


Hybridation sp^2



3 orbitales identiques sp$_2$
trigonal (angle de 120°) plan

Hybridation sp



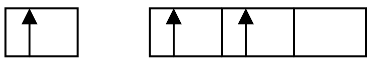
Exercice V. 3. 2.

1. Etat d'hybridation des atomes de carbone et de bore.

Le recouvrement des orbitales atomiques hybridées (sp^3, sp^2, sp) forme des liaisons sigma σ (recouvrement axial).

Le recouvrement des orbitales atomiques **p** forme des liaisons π (recouvrement latéral).

B(Z = 5) : 1s^2 **2s^2 2p^1**

B* (excité): 1s^2 **2s^1 2p^2** 

Trois électrons de valence (**<u>$2s^1$ $2p^2$)</u>** assurent trois liaisons simples mais de natures différentes.

Si les liaisons sont formées à partir de recouvrement des orbitales atomiques pures (s et p), l'angle entre les liaisons serait alors de 90° :

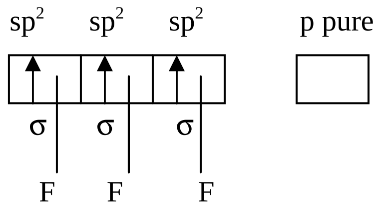
OA s (B) + OA p (F)

OA p (B) + OA p (F)

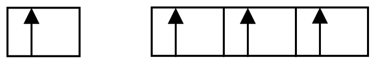
Pour assurer trois liaisons identiques, les orbitales atomiques de B (s et p) se combinent entre elles pour former trois orbitales hybridées sp^2 (identiques).

Les angles entre les liaisons deviennent égaux (120°). La molécule formée ainsi est plane.

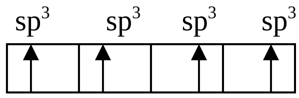
BF_3: B hybridé sp^2



C (Z = 6) : $1s^2$ **<u>$2s^2$ $2p^2$</u>**
C^*(excité) : $1s^2$ **<u>$2s^1$ $2p^3$</u>**

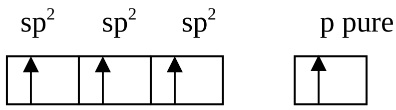


C hybridé sp^3



L'orbitale **s** forme avec les trois orbitales **p**, quatre orbitales hybridées sp^3 qui vont assurer quatre liaisons **σ**

C hybridé sp^2



L'orbitale **s** forme avec les deux orbitales **p**, trois orbitales hybridées sp^2 qui vont assurer trois liaisons **σ**, l'orbitale p «pure» forme une liaison **π**.

C hybridé sp



L'orbitale **s** forme avec l'orbitale **p**, deux orbitales hybridées sp qui vont assurer deux liaisons **σ**. Les deux orbitales p «pures» forment deux liaisons **π**.

Dans la molécule $\mathbf{CO_2}$, le carbone est hybridé sp ;

Dans la molécule ; $\mathbf{CH_4}$:, le carbone est hybridé sp^3.

Dans la molécule $\mathbf{C_2H_4}$:, le carbone est hybridé sp^2.

Dans la molécule $\mathbf{C_2H_2}$:, le carbone est hybridé sp.

2. Diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires de CH_4 ; C_2H_4 et C_2H_2

C (Z = 6) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^2}$

H (Z = 1) : $\mathbf{1s^1}$

Diagramme énergétique des orbitales moléculaire de CH_4

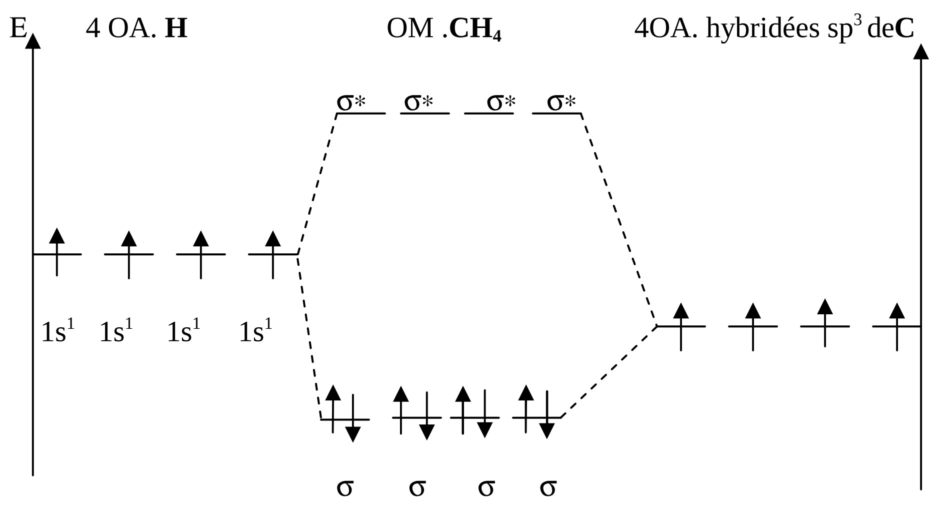


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de C_2H_4

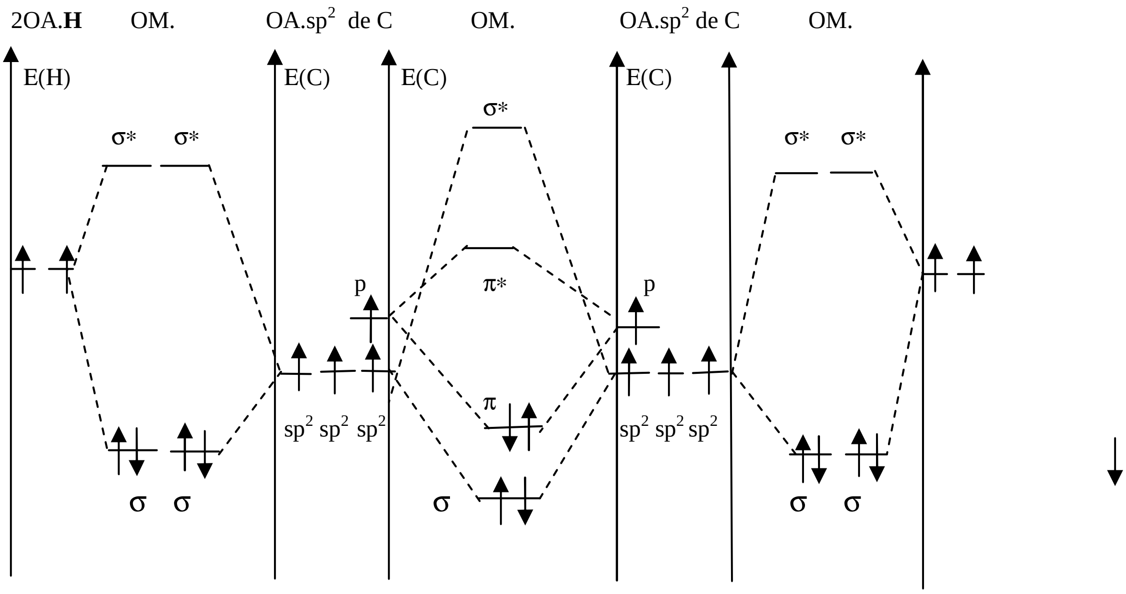
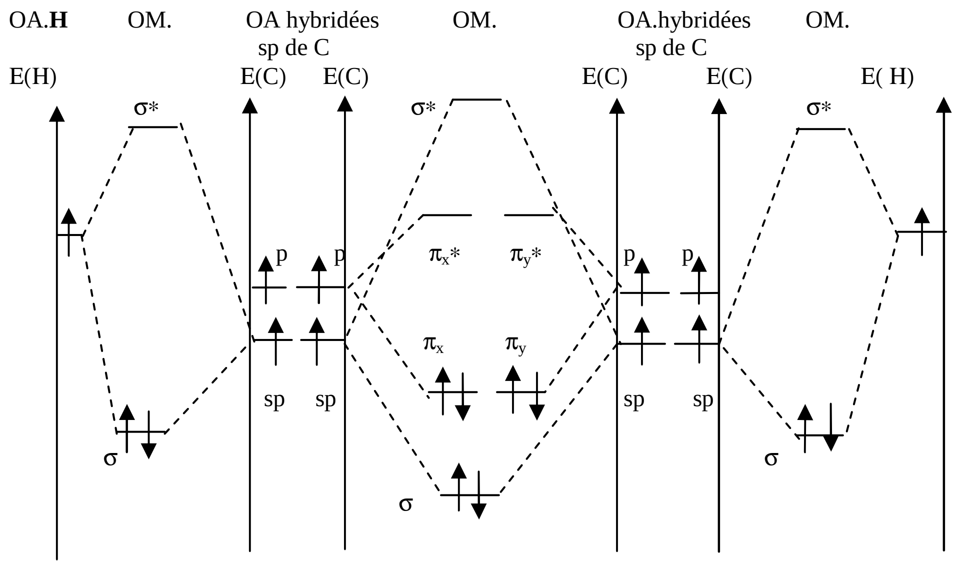


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de C_2H_2.



Exercice V. 3. 3.

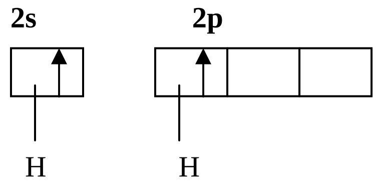
1. Structure électronique du béryllium Be dans son état fondamental et dans son premier état excité.

Be (Z = 4) : $1s^2$ **$\underline{2s^2}$**   Be* :$1s^2$ **$\underline{2s^1\ 2p^1}$**

2. Représentation des orbitales atomiques de couche de valence. (Voir exercice III.4.2)

3. Be (Z = 4) : $1s^2$ **$\underline{2s^2}$**

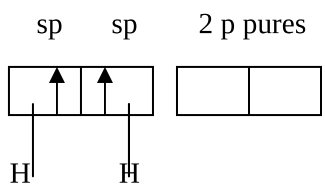
Be* : $1s^2$ **$\underline{2s^1\ 2p^1}$**



Si le recouvrement s'était effectué entre deux orbitales atomiques pures s et p du béryllium, nous aurions deux liaisons différentes. (s_{Be}+ s_H et p_{Be}+ s_H) et l'angle $H\hat{B}H$ entre les liaisons serait de 90°.

L'hybridation sp permet d'expliquer la formation de deux liaisons identiques et confirme que la molécule BH_2 est linéaire. Les trois atomes sont alignés et l'angle $H\hat{B}H$ est de 180°.

Be hybridé sp



Les deux recouvrements sont identiques (donc même énergie) car ils s'effectuent entre deux orbitales hybridée **sp** et deux orbitales atomiques **s** de l'hydrogène.

4. Les liaisons formées sont de type sigma σ (liaison simple)

5. La molécule est linéaire

Exercice V.3.4.

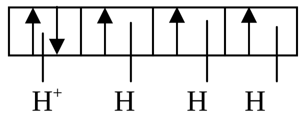
L'ion ammonium a une structure tétraédrique avec des angles de liaisons de **109**° **28** environ.

1. Etat d'hybridation de l'azote dans NH_4^+

N (Z = 7) : $1s^2$ **$\underline{2s^2\ 2p^3}$.** L'azote forme 4 liaisons simples (**σ**) avec 4 hydrogènes.

L'orbitale **s** se combine avec **3**OA **p** pour former les 4 orbitales hybridées **sp³**

N hybridé sp^3



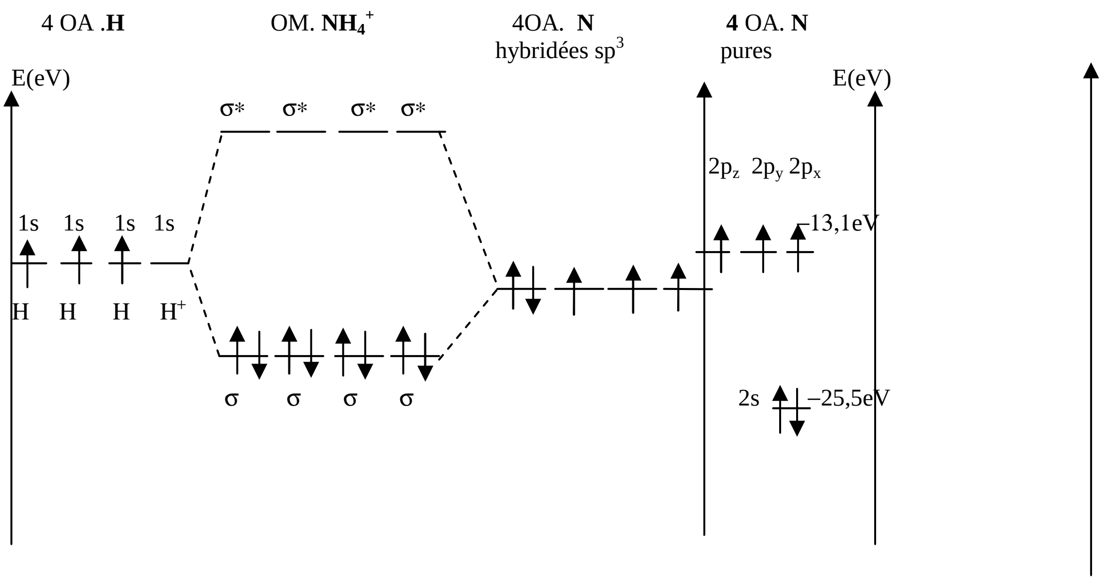
Nous avons une liaison dative : le doublet qui assure la liaison est donné par un seul atome. Les quatre liaisons formées sont identiques.

La charge positive est délocalisée sur toute la molécule.

2. Diagramme énergétique de NH_4^+ sachant que les énergies moyennes 1s de l'hydrogène, 2s et 2p de l'azote sont respectivement -13,6eV, -25,5eV et -13,1eV.

N(Z = 7) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^3$**

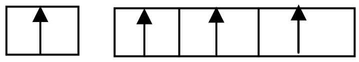
H(Z = 1) : **$1s^1$**



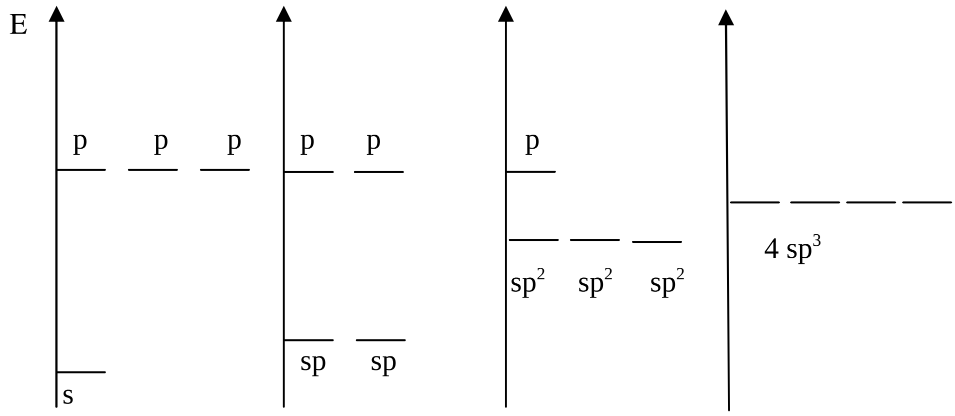
3. Disposition spatiale des liaisons dans NH_4^+ (schéma de recouvrement des orbitales identique à celui de la molécule CH_4).

Exercice V. 3. 5.

1. Comparaison des structures de C, O et N à l'état exité.

C (Z = 6) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^2$** C*(Z = 6) : $1s^2$ **$2s^1$ $2p^3$** 

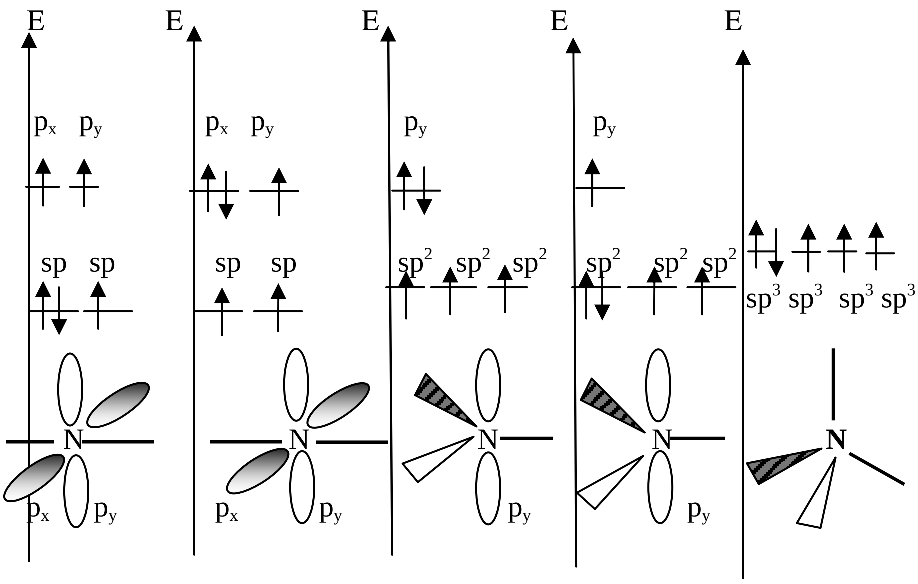
Représentation des niveaux d'énergies des orbitales :



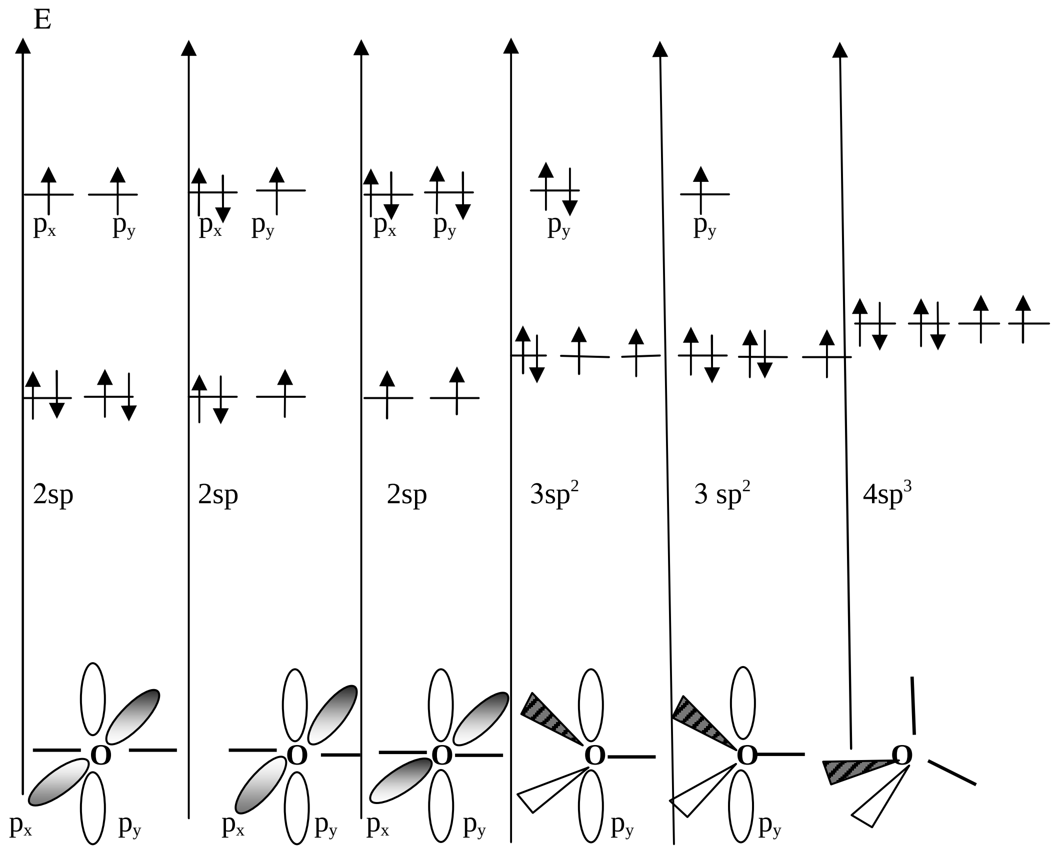
Etat fondamental ou excité Etat hybridé sp Etat hybridé sp^2 Etat hybridé sp^3

Cas du carbone (voir exercice V.3.1)

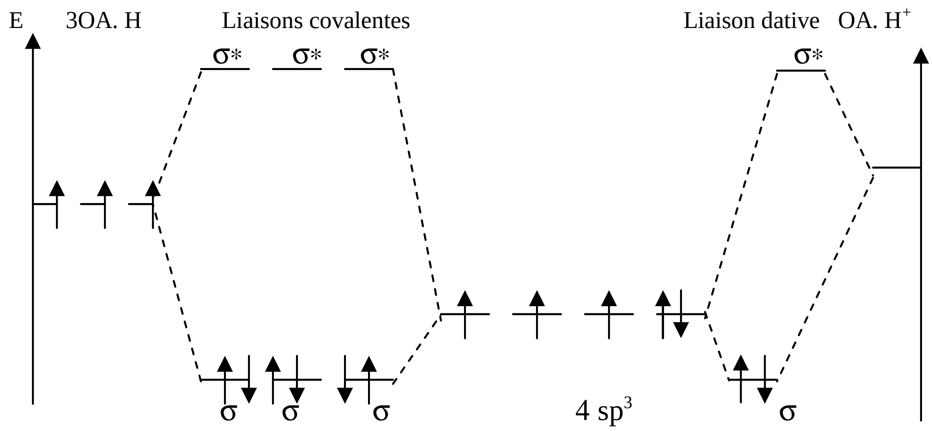
Cas de l'azote : N(Z = 7) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^3$**



Cas de l'oxygène : O(Z = 8) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^4$**

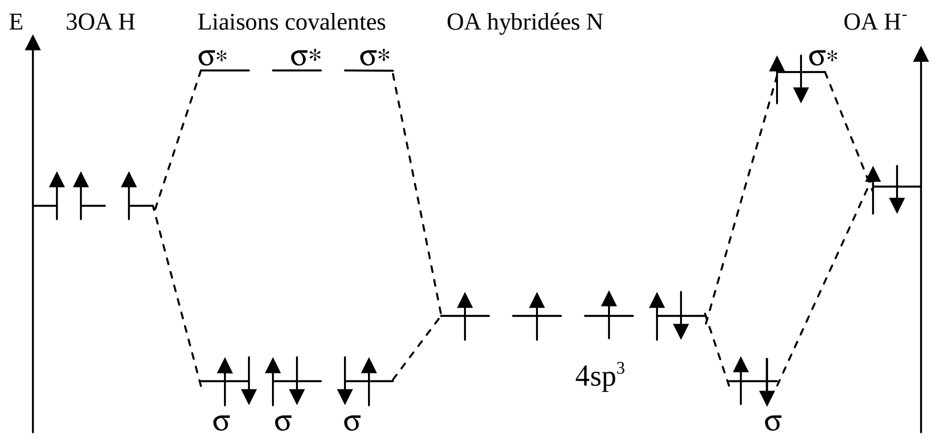


2. **<u>Molécule :</u> NH_3 + H^+**



Il y a formation de la liaison dative (**NH_3→H^+)** entre les doublets d'électrons de l'azote (N) et l'orbitale atomique 1s de H^+.

Molécule : NH_3 + H^-

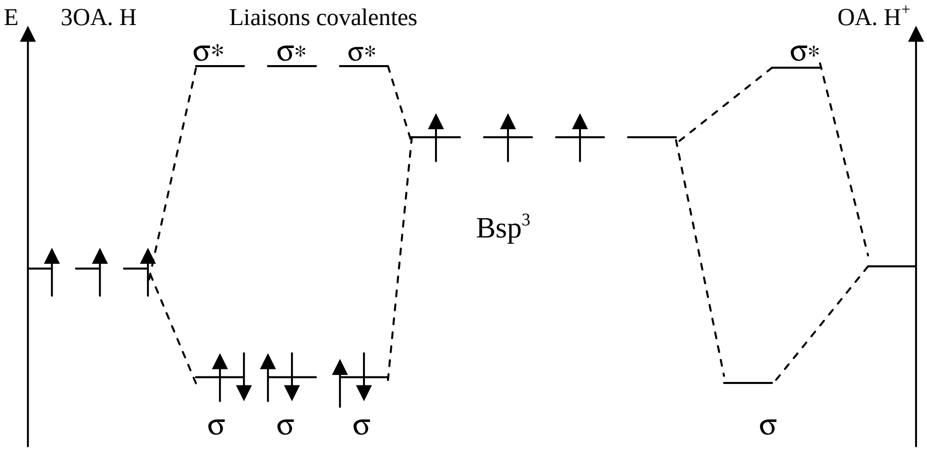


Il n'y a pas de formation de la liaison : NH_3 → H^- car l'indice de liaison entre N et H^- est nul.

i=1/2(2-2)=0

Bore : état fondamental : $1s^2$ **<u>$2s^2$ $2p^1$</u>** état excité 2 : $1s^2$ **<u>$2s^1 2p^2$</u>**

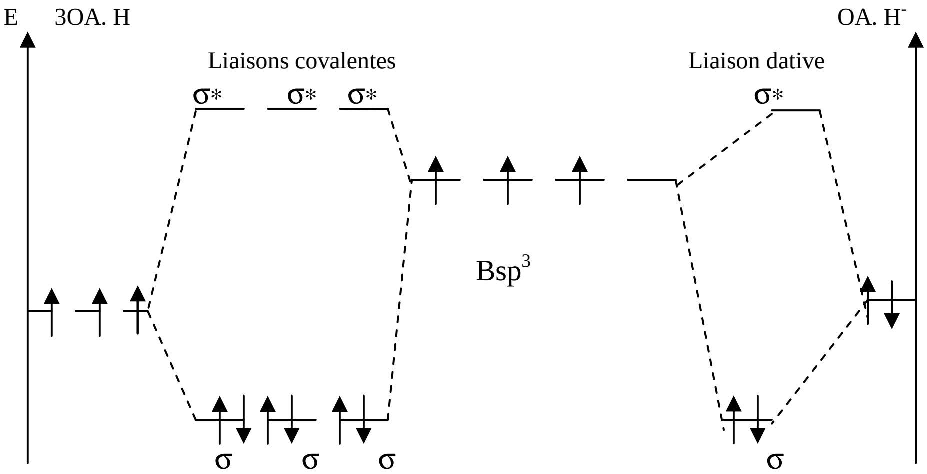
<u>Molécule :</u> BH_3 + H^+



Pour assurer quatres liaisons identiques, le bore doit être hybridé en sp^3, mais la formation d'une quatrième liaison est impossible car il manque des électrons.

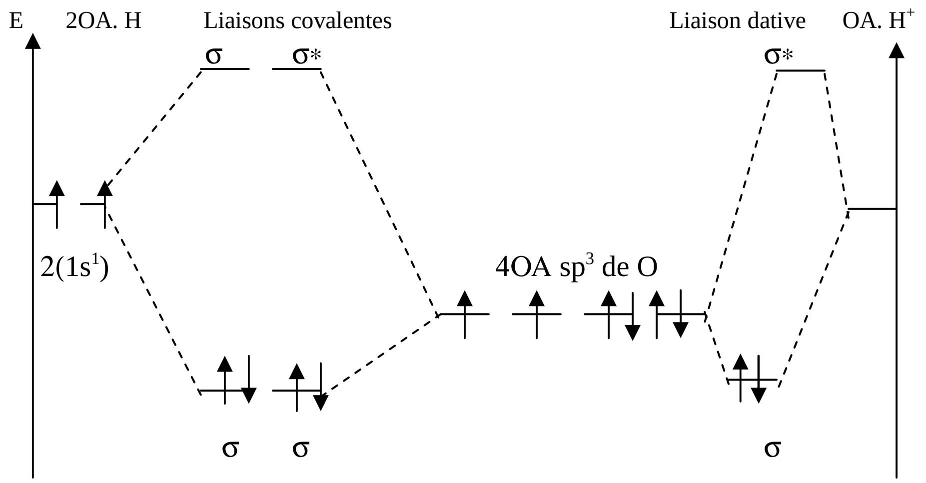
Il n'y a pas de formation de la liaison **$BH_3 \rightarrow H^+$**

<u>Molécule</u> : BH_3 + H^-



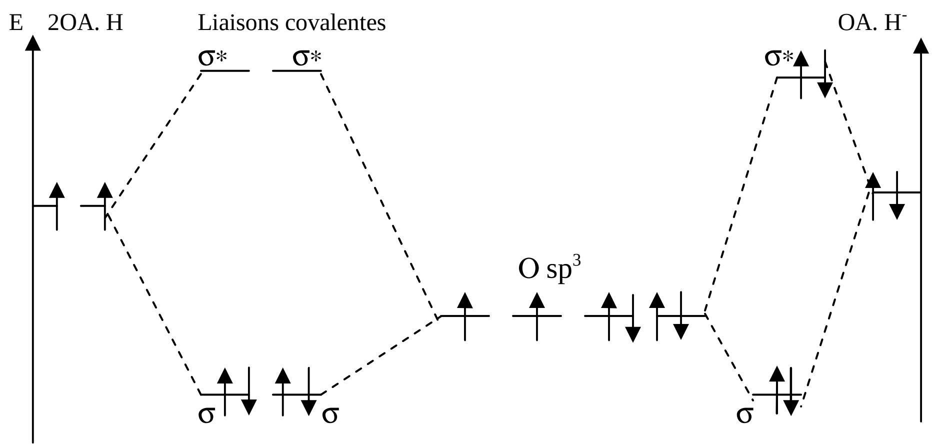
Il y a formation de la liaison dative **$BH_3 \rightarrow H^-$** car le doublet d'électrons est fourni par l'ion H^- ;

<u>Molécule</u> : $H_2O + H^+$



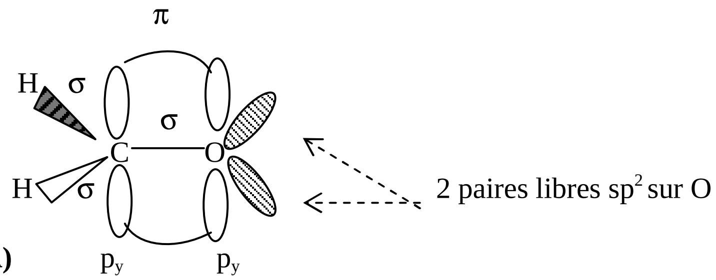
Il y a formation de la liaison $H_2O \rightarrow H^+$. Il y a une possibilité théorique de formation d'une autre liaison du au doublet libre (non liant) présent sur l'oxygène.

<u>Molécule</u> : $H_2O + H^-$



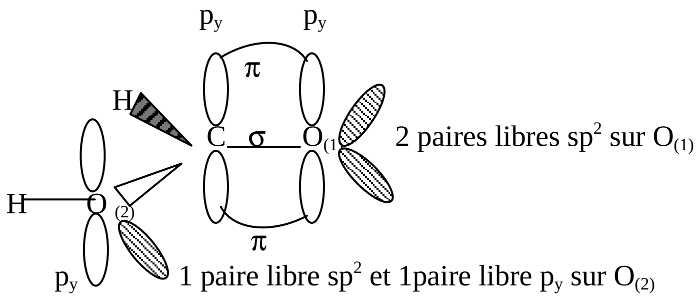
Il n'y a pas de formation de liaison **$H_2O \rightarrow H^-$** car l'indice de liaison entre l'oxygène et l'ion H^- est égal à zéro ($i=1/2\ (n-n^*)= ½(2-2)=0$

3.



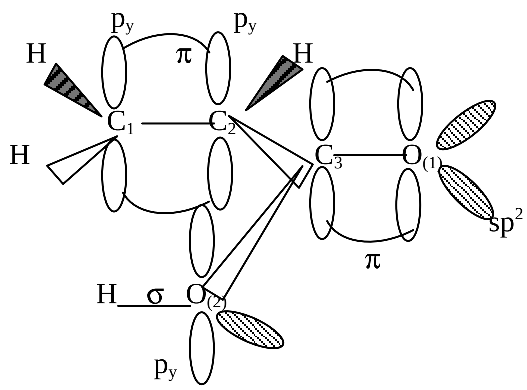
(A)

La liaison σ entre C et H est formée à partir de sp^2 de C et s de H
La liaison σ entre C et O est formée à partir de sp^2 de C et sp^2 de O
La liaison π entre C et O est formée à partir de p_y de C et p_y de O



(B)

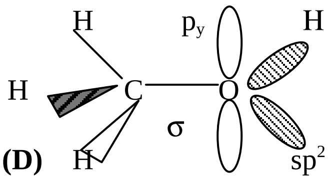
Liaison σ entre C et H : recouvrement entre sp^2 de C et s de H
Liaison σ entre C et O : recouvrement entre sp^2 de C et sp^2 de $O_{(2)}$
Liaison π entre C et O : recouvrement entre p_y de C et p_y de $O_{(1)}$



(C)

Liaison σ entre C et H : recouvrement entre sp^2 de C et s de H
Liaison σ entre O et H : recouvrement entre sp^2 de O et s de H
Liaisons σ entre C-C et C-O : recouvrement entre sp^2 et sp^2

Liaisons π entre C = C et C = O : recouvrement entre p_y et p_y
Une paire libre sp^2 et 1 paire libre p_y sur $O_{(2)}$
Deux paires libres sp^2 sur $O_{(1)}$

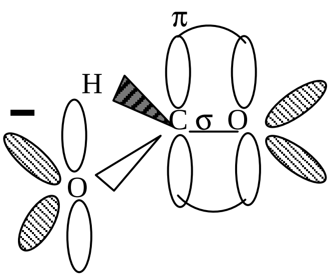


(D)

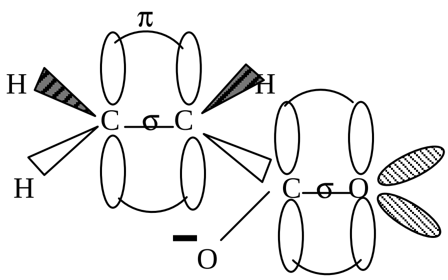
Liaison σ entre C et H : recouvrement entre sp^3 de C et s de H
Liaison σ entre C et O : recouvrement entre sp^3 de C et sp^2 de O
Liaison σ entre O et H : recouvrement entre sp^2 de O et s de H
Deux paires libres sp^2 et 1paire libre p_y sur O

<u>Conclusion</u> : si l'oxygène possède une double liaison, deux paires libres (non liante) sont de type sp^2. Si l'oxygène est simplement lié, une paire libre occupe l'orbitale p pure.

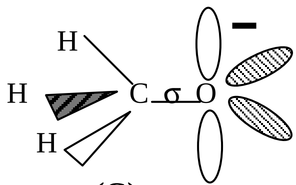
- <u>Différence de stabilité des différents ions</u>



(E)



(F)



(G)

L'atome d'oxygène O^- dispose de trois doublets dont un de type p.

Ce doublet p peut se conjuguer c'est-à-dire former des liaisons partielles par recouvrement latéral avec des orbitales atomiques p portées par le carbone voisin.

Ces dernières peuvent se trouver intégrés au sein d'une liaison π. Le degré de conjugaison croit avec le nombre d'atomes successifs portant des orbitales p susceptibles de se recouvrir avec formation des liaisons π.

- Seules les molécules E et F présentent un effet de conjugaison qui est beaucoup plus marqué dans F.

Cette conjugaison provoque une diminution de la charge portée par l'oxygène et entraîne une stabilité à l'ion.

La molécule F est plus stable que la molécule E qui elle-même est plus stable que G.

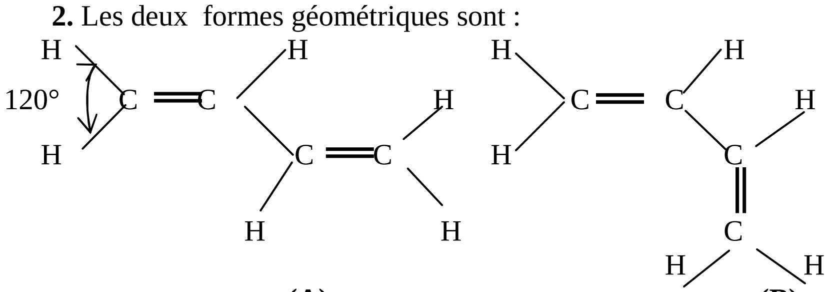
Donc la molécule G est plus basique que la molécule E qui elle-même est plus basique que la molécule F.

Exercice V. 3. 6.

1. La molécule de butadiène $C^{(1)}H_2 = C^{(2)}H\text{-}C^{(3)}H = C^{(4)}H_2$

Tous les carbones dans cette molécule forment trois liaisons σ. Ils sont donc tous hybridés en sp^2

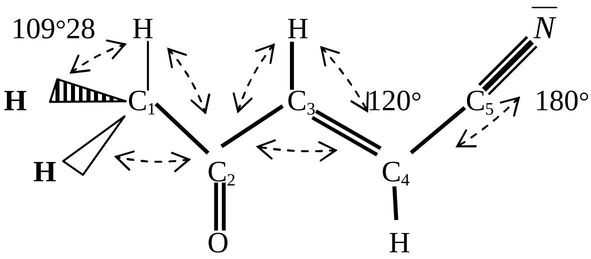
2. Les deux formes géométriques sont :



(A) **(B)**

Exercice V. 3. 7.

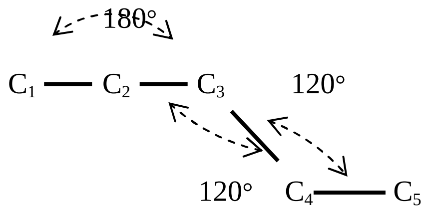
1. Forme développée de la molécule $CH_3\text{-}CO\text{-}CH = CH\text{-}CN$



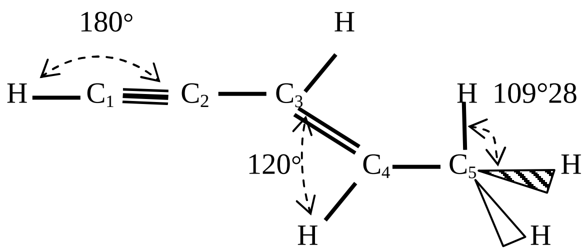
2. Le carbone C_1 est hybridé en sp^3. Les carbones C_2, C_3, et C_4 sont hybridés en sp^2. Le carbone C_5 est hybridé en sp
3. Tous les atomes se trouvent dans le même plan (de la feuille) sauf les deux hydrogènes en caractère gras du groupement CH_3.

Exercice V. 3. 8.

Soit le squelette carboné suivant :



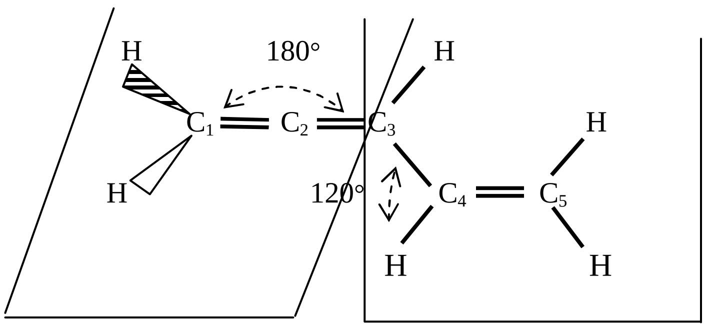
Formule développée des deux hydrocarbures pouvant présenter cette géométrie :



C_1 et C_2 hybridés en sp

C_3 et C_4 hybridés en sp^2

C_5 hybridé en sp^3



C_1, C_3, C_4 et C_5 hybridés en sp^2

C_2 hybridés en sp

Exercice V. 3. 9.

Les molécules CCl_4, BCl_3 et $BeCl_2$ ne sont pas polaires.

Les atomes de chlore sont donc disposés de manière symétrique par rapport à l'atome central (l'atome central occupe le barycentre de la figure géométrique) et les différentes interactions entre les atomes de chlore doivent être minimales.

L'état d'hybridation des atomes de carbone, de bore et de béryllium dans les molécules CCl_4, BCl_3 et $BeCl_2$

C **sp^3** ; quatre orbitales atomiques hybridées sp^3 forment quatre liaisons simples(σ) avec quatre atomes de chlore.

B **sp^2** ; trois orbitales atomiques hybridées sp^2 forment trois liaisons simples(σ) avec trois atomes de chlore.

Be **sp** ; deux orbitales atomiques hybridées sp forment deux liaisons simples(σ) avec deux atomes de chlore.

D'où CCl_4 tétraédrique, BCl_3 trigonale plane et $BeCl_2$ linéaire

Exercice V. 3. 10.

Les structures des molécules suivantes sont :

CS_2 molécule linéaire. Le carbone forme deux liaisons σ. Il n'y pas de doublets libres. Le carbone est hybridé sp ;

H_2CO ou Cl_2CO et B $(OH)_3$ molécules planes . Le carbone et le bore forment chacun trois liaisons σ. Il n'y pas de doublets libres.

Le carbone et le bore sont hybridés sp^2.

CH_3-C-Cl_3 et CH_3-CH_2-CH_3 molécules tétraédriques.

Les carbones forment quatre liaisons σ. Il n'y pas de doublets libres. Les carbones sont hybridés sp^3

Exercice V. 3. 11.

C_2H_2 : carbone hybridé en sp

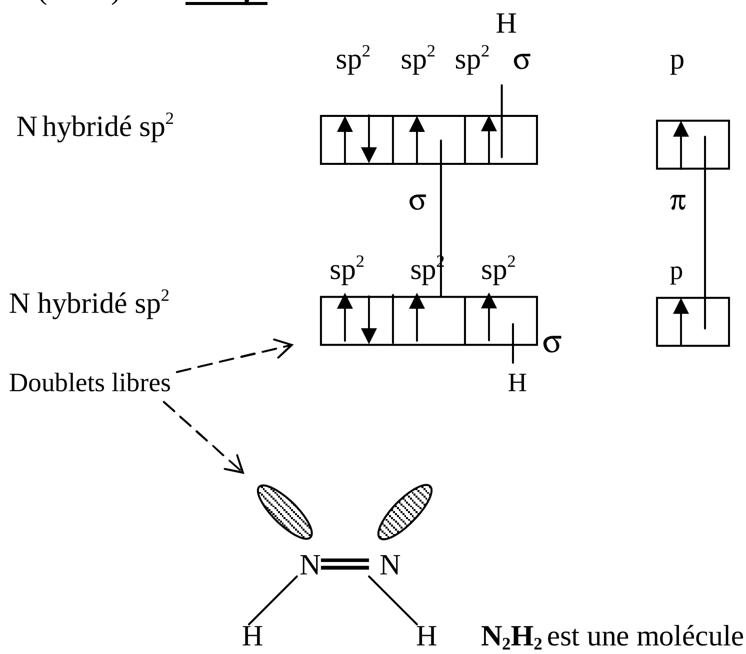
H — C ≡ C — H

sp sp

C_2H_2 est une molécule linéaire

N_2H_2 :

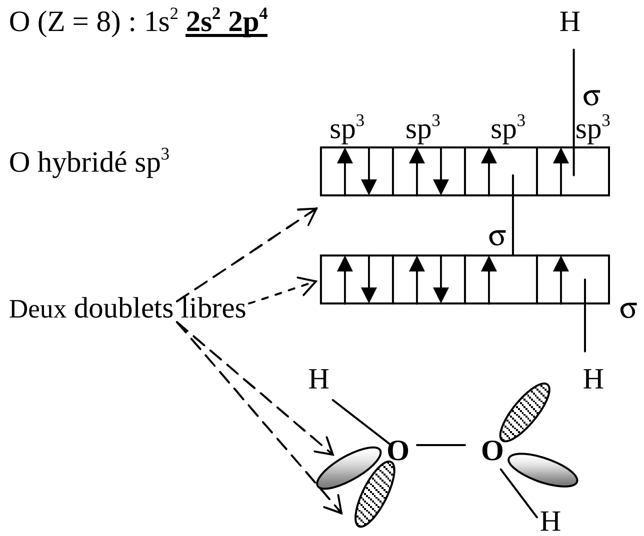
N (Z = 7) : $1s^2$ **$\underline{2s^2\ 2p^3}$**



N_2H_2 est une molécule plane

H_2O_2 :

O (Z = 8) : $1s^2$ **$\underline{2s^2\ 2p^4}$**



H_2O_2 est une molécule plane

V. 4. Conjugaison

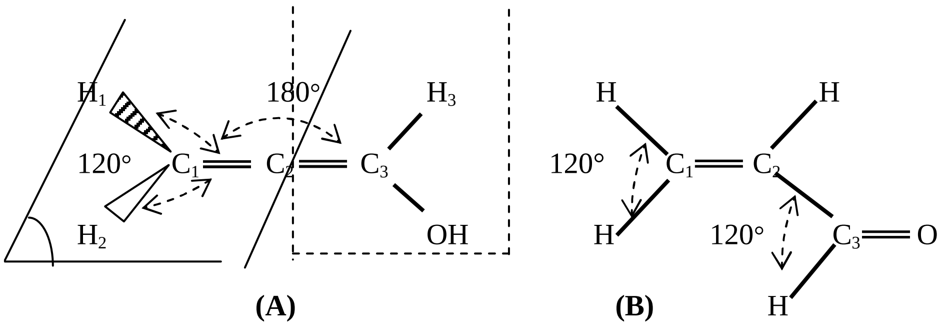
<u>Excercice V. 4. 1.</u>

1. Etats d'hybridation des atomes de carbone.

<u>Molécule A</u> : C_1 et C_3 hybridés sp^2, C_2 hybridés sp

<u>Molécule B</u> : C_1, C_2 et C_3 hybridés sp^2

2. Géométrie des molécules



(A) **(B)**

Les atomes de la molécule A appartiennent aux deux plans perpendiculaires :

H_1, H_2, C_1, C_2, C_3 appartiennent au plan horizontal,

C_1, C_2, C_3, H_3 et OH appartiennent au plan vertical

C_1, C_2, C_3 sont alignés selon l'intersection de deux plans perpendiculaires

3. L'énergie de liaison expérimentale est inférieure à l'énergie de liaison théorique du fait que la molécule a liaisons conjuguées est plus stable que celle à liaisons localisées.

Cette différence d'énergie est l'énergie de conjugaison :

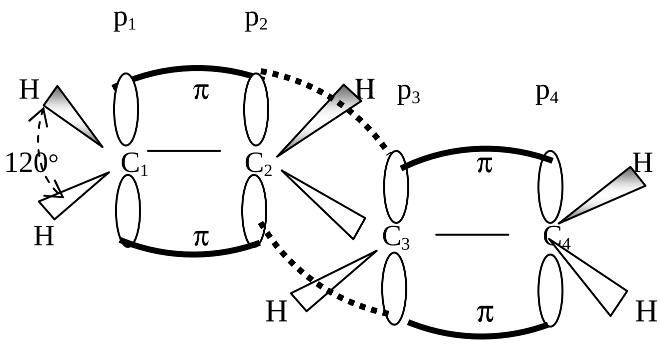
$E = -122{,}05 - (-94{,}87) = -27{,}18\ kJ.mol^{-1}$.

<u>Excercice V. 4. 2.</u>

1. Représentation spatiale simple des OM dans le cas du butadiène, du benzène et de l'allène :

Butadiène : $C^{(1)}H_2=C^{(2)}H-C^{(3)}H=C^{(4)}H_2$

Tous les atomes de carbone sont hybridés en sp^2 ; Tous les angles sont égaux à 120°.



Molécule plane : tous les atomes sont contenus dans un même plan.
Deux types de recouvrements axiaux (liaison σ) :

- entre l'orbitale sp^2 du carbone et s de l'hydrogène
- entre les deux orbitales hybridées sp^2 des carbones (C-C)

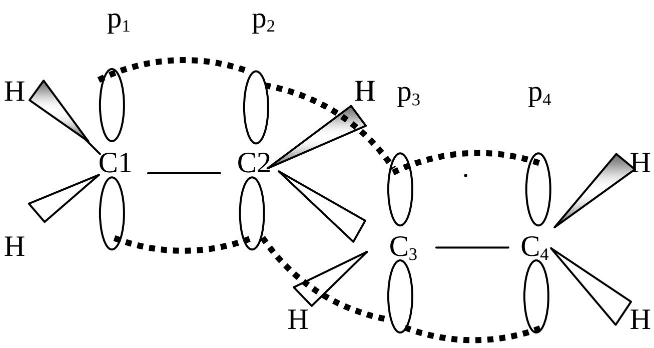
Deux recouvrements latéraux (liaison π) entre les orbitales atomiques non hybridées entre p_1 et p_2, et entre p_3 et p_4,
Mais il y a une probabilité non nulle de recouvrement entre p_2 et p_3.

D'où la possibilité de conjugaison. En réalité, il y a 99% de recouvrement normal et 1% de recouvrement entre p_2 et p_3.

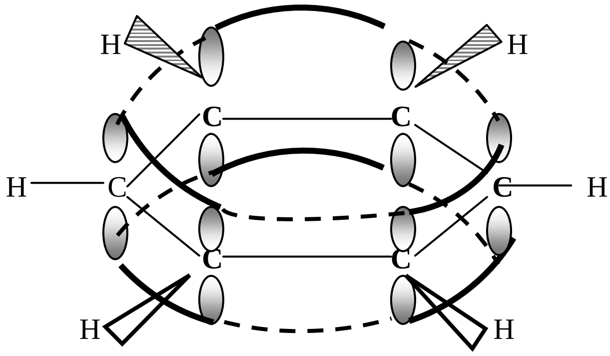
Ce qui est confirmé par la valeur des longueurs de liaison :
Les longueurs de liaison $l_{C1=C2}$ et $l_{C3=C4}$ sont supérieures à celle de $l_{C=C}$ de la molécule C_2H_4 ($l_{C=C}$ = 1,35 Å)

La longueur de liaison l_{C2-C3} est inférieure à celle de l_{C-C} de la molécule C_2H_6 (l_{C-C} = 1,54 Å)

Nous avons donc une délocalisation des électrons p sur toute la molécule : Phénomène de conjugaison.



Benzène C_6 H_6 :



Dans la molécule de benzène C_6H_6, tous les atomes de carbone sont hybridés en sp^2 .Cette molécule est plane et les angles sont de 120°.

Le recouvrement p —— p est noté I et le recouvrement p - - p est noté II

Si l'on compare ces deux recouvrements sur des formules de Kékulé :



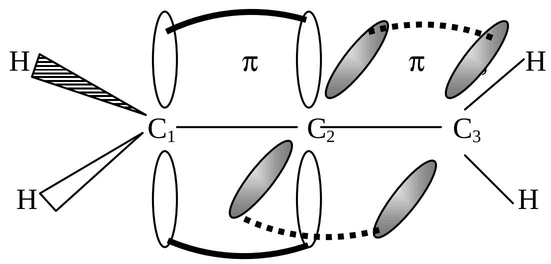
La probabilité de rencontrer l'une ou l'autre des deux formes est très voisine de 50%. De plus, toutes les liaisons C-C du benzène sont équivalentes et ont une longueur de 1,44 Å, valeur intermédiaire entre la double liaison de l'éthylène ($l_{C=C}$ = 1,35 Å) et la simple liaison de l'éthane (l_{C-C} = 1,54 Å).

Ceci s'explique par une répartition uniforme du nuage électronique π entre les atomes. Il n'y a plus de localisation des électrons p entre deux atomes de carbone.

On obtient le modèle à conjugaison maximum.

C'est une des caractéristiques principales des noyaux aromatiques. Tous les atomes appartiennent au même plan.

Allène : $CH_2 = C = CH_2$



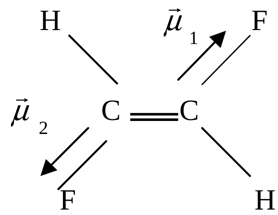
C_1 et C_3 sont hybridés en sp^2 et C_2 en sp.

Il n'y a aucune possibilité de conjugaison. Les orbitales p de l'atome central étant perpendiculaires, les orbitales π formées sont aussi perpendiculaires et la conjugaison ne peut apparaître que lorsque les orbitales p sont parallèles. Cette molécule n'est pas plane. Deux plans perpendiculaires contenant chacun deux atomes d'hydrogène, se coupent selon la ligne des carbones.

2. L'énergie de conjugaison est la différence d'énergie qui existe entre l'énergie réelle de la molécule conjuguée et celle qu'elle aurait dans le cas où les nuages électroniques π seraient parfaitement localisés. Ainsi le benzène où la délocalisation est maximum a une très forte énergie de conjugaison.

<u>Exercice V. 4. 3.</u>

Le moment dipolaire résultant de la molécule $C_2H_2F_2$ étant nul, sa forme géométrique est la suivante :



$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0$$

<u>Exercice V. 4. 4.</u>

1. Structure électronique de l'azote et du fluor :

N (Z = 7) : $1s^2$ **<u>$2s^2$ $2p^3$</u>**

Il y a possibilité de formation de trois liaisons σ car l'azote possède trois électrons célibataires.

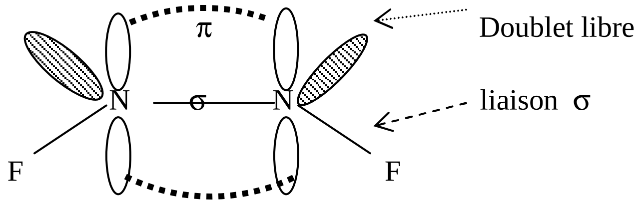
F (Z = 9) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^5$**

Il y a possibilité de formation d'une seule liaison σ car le fluor possède un seul électron célibataire.

3. La difluorodiazine est une molécule plane. Les deux atomes de fluor sont liés chacun à un atome d'azote.

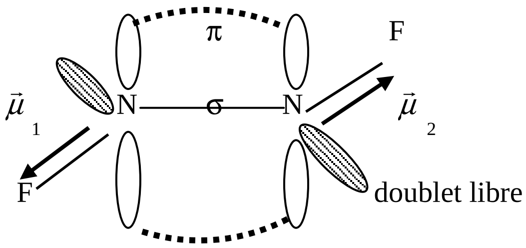
En général, les doublets libres occupent les orbitales atomiques hybridées.

a. Recouvrement spatial des orbitales dans N_2F_2.



b. L'angle $F\hat{N}N$ est inférieur à 120° car le doublet libre de l'azote occupe plus de place qu'une paire liante et joue un rôle écrasant sur les liaisons. L'angle $F\hat{N}N$ devient plus petit.

c. La molécule N_2F_2 étant apolaire (μ = 0), sa structure est la suivante :



V. 5. Théorie de répulsion des paires d'électrons de valence : Théorie de Gyllespie

Rappel : Cette théorie permet de prévoir la géométrie des molécules. Soit une molécule de type **AX_nE_m**.

L’atome central A est entouré de n atomes voisins **X** (n doublets liants) et de m doublets libres E (non liants).

Les règles de Gyllespie sont :

1. Les doublets (n et m) d’un atome central se disposent dans l’espace de façon à être les plus éloignés possible les uns des autres afin de minimiser l’énergie de répulsion.
2. Une paire libre ou une liaison multiple occupe plus d’espace qu’une paire liante.
3. Plus les électronégativités des atomes liés sont élevées, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent.
4. Les liaisons multiples comptent pour une unité dans le calcul de n.
5. Plus l’atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands.

Pour calculer le nombre de doublets libres (m), on peut utiliser la relation suivante :

n+m = ½ (nombre d’électrons de valence de l’atome central + nombre de liaisons simples – nombre de liasons doubles) + ½ (nombre de charges négatives – nombres de charges positives)

Exemple : NH_4^+ : (m+n) = ½(5+4-0) + ½(0-1) = 9/2+(-0,5) = 4

n = 4 donc m = 0

CO_2 : (m+n) = ½(4+2-2) + ½(0-0) = 4/2 = 2

n = 2 donc m = 0

Le tableau suivant résume ces indications :

Type de molécules AXnEm	Nombres total de doublets	Figure de répulsion	Nombre de liaisons	Forme des molécules	Exemples (L'atome central est souligné)
X_2	2	Droite	2	linéaire	$\underline{Be}Cl_2$; $\underline{C}O_2$; $H\underline{C}N$
AX_3	3	Triangle équilatéral	3	Triangle	$\underline{B}F_3$; $\underline{Al}Cl_3$
AX_2E	3		2	En V	$\underline{S}O_2$; $\underline{Sn}Cl_2$
AX_4	4	Tétraèdre	4	Tétraèdre	$\underline{C}H_4$; $\underline{Si}Cl_4$; $\underline{N}H_4^+$
AX_3E	4		3	Pyramide	$\underline{N}H_3$; $\underline{N}F_3$; $H_3\underline{O}^+$
AX_2E_2	4		2	En V	$H_2\underline{O}$; $H_2\underline{S}$
AX_5	5	Bipyramide trigonale	5	Bipyramide	$\underline{P}Cl_5$
AX_4E	5		4	Pyramide	$\underline{Te}Cl_4$; $\underline{S}F4$
AX_3E_2	5		3	en T	$\underline{I}Cl_3$; $\underline{Cl}F_3$
AX_2E_3	5		2	linéaire	$\underline{Xe}F_2$
AX_6	6	Octaèdre	6	Octaèdre	$\underline{S}F_6$
AX_5E	6		5	Pyramide	$\underline{Br}F_5$; $\underline{I}F_5$
AX_4E_2	6		4	Carré	$\underline{Xe}F_4$

Exercice V. 5. 1.

Géométrie des molécules suivantes : MgF_2 ; $AlCl_3$; CH_4 ; PCl_5 ; H_2O ; H_3O^+, $AsCl_3$; CO_2

Cl(Z = 17) : (Ne) $\mathbf{3s^2\ 3p^5}$ F(Z = 9) : $1s^2$ $\mathbf{2s^2\ 2p^5}$

Un seul électron suffit pour saturer la couche de valence du chlore et du fluor.

Ces deux atomes forment donc qu'une seule liaison avec l'atome centrale(comme le cas de l'hydrogène).

MgF_2

Mg(Z = 12) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$**<u>$3s^2$</u>**

(m+n) = ½(2+2-0) + ½(0-0) = 4/2 = 2   n=2 → m=0

Remarque : les deux électrons de valence (**<u>$3s^2$</u>**) assurent deux liaisons simples avec 2 atomes de fluor. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule MgF_2 est de type AX_2 linéaire : F-Mg-F

Al Cl_3

Al(Z = 13) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **<u>$3s^2\ 3p^1$</u>**

(m+n) = ½(3+3-0) + ½(0-0) = 6/2 = 3   n=3→ m=0

Remarque : les trois électrons de valence (**<u>$3s^2\ 3p^1$</u>**) assurent trois liaisons simples avec trois atomes de chlore. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule $AlCl_3$ est de type AX_3 plane.

CH_4 :

C(Z = 6) : $1s^2$ **<u>$2s^2\ 2p^2$</u>**

(m+n) = ½(4+4-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4   n=4→ m=0

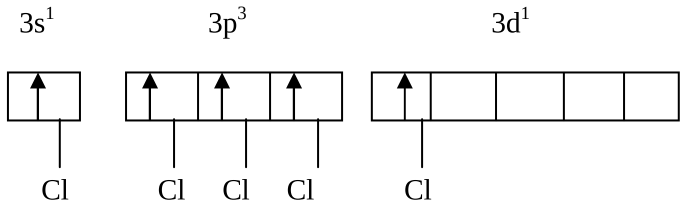
Remarque : les quatres électrons de valence (**<u>$2s^2\ 2p^2$)</u>** assurent quatre liaisons simples avec 4 atomes d''hydrogène. Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule CH_4 est de type AX_4 de forme tétraédrique.

PCl_5

P(Z = 15) : (Ne)**<u>$3s^2\ 3p^3\ 3d^0$</u>**

(m+n) = ½(5+5-0) + ½(0-0) = 10/2 = 5   n=5→ m=0

P* (état excité)



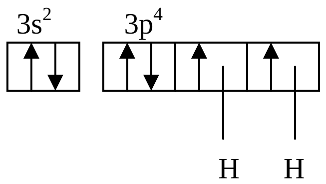
Cinq électrons de valence assurent cinq liaisons simples avec 5 atomes de chlore.

Il n'y a pas de doublets libres. Donc la molécule PCl_5 est de type AX_5 de forme bipyramide trigonale.

H_2O

O (Z = 8) : $1s^2$ **<u>$2s^2$ $2p^4$</u>**

(m+n) = ½(6+2-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4 n=2 → m=2

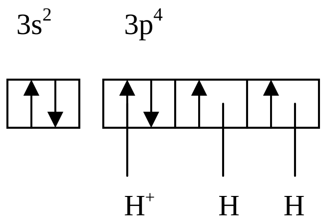


Six électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux hydrogènes.
Il reste deux doublets libres. Donc la molécule est de type AX_2E_2 plane de forme en V.

H_3O^+

O (Z = 8) : $1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

(m+n) = ½(6+3-0) + ½(0-1) = 8/2 = 4 n=3 → m=1



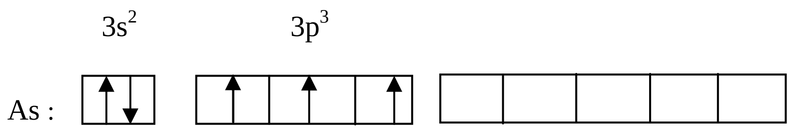
Six électrons de valence assurent deux liaisons simples avec deux hydrogènes et une liaison dative avec H^+.

Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type AX_3E de forme pyramidale.

$AsCl_3$:

As (Z = 33) : (Ar)$3d^{10}$**<u>$4s^2$$4p^3$</u>**

(m+n) = ½(5+3-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4 n=3 → m=1



Cinq électrons de valence assurent trois liaisons simples avec 5 atomes de chlore**.**
Il reste 1 doublet libre.
Donc la molécule $AsCL_3$ est de type AX_3E de forme pyramidale.

CO_2

C (Z = 6) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

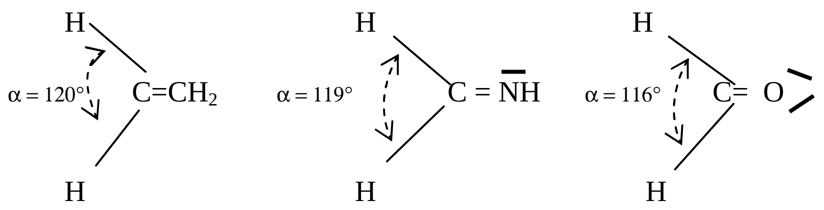
(m+n) = ½(4+2-2) + ½(0-0) = 4/2 = 2 n=2 → m=0

Quatre électrons de valence assure deux liaisons doubles avec 2 atomes d'oxygène.

Il n'y a pas de doublets libres sur le carbone. Donc la molécule CO_2 est de type AX_2 linéaire : $\langle O = C = O \rangle$

<u>Exercice V. 5. 2.</u>

1. Tous les atomes C, N et O sont hybridés sp^2.



Pas de paire libre | une paire libre sur l'azote | Deux paires libres sur l'oxygène

2. Dans les trois molécules, le carbone est lié à des atomes d'électronégativité différentes : (χ(O)> χ(N)> χ(C))

Plus l'électronégativité de l'atome lié augmente, plus les électrons de la liaison sont déplacés vers cet atome.

Par conséquences, l'angle α diminue. De plus, la présence de paires libres sur l'atome lié joue un effet écrasant sur les liaisons entraînant une diminution de l'angle.

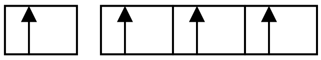
<u>Exercice V. 5. 3.</u>

Géométrie des molécules CO_2 et SO_2 sachant que $\mu_{CO2} = 0$ et $\mu_{SO2} \neq 0$.

CO_2 C(Z = 6) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

(m+n) = ½(4+2-2) + ½(0-0) = 4/2 = 2 n=2 → m=0

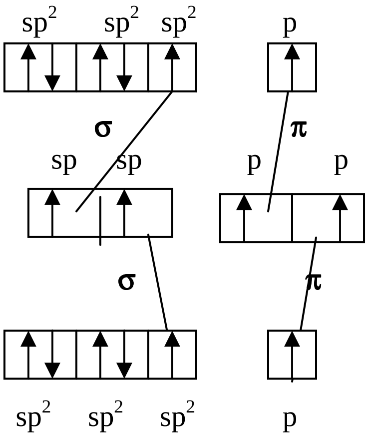
Carbone à l'état excité : C*



O hybridé sp^2

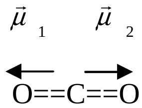
C hybridé sp

O hybridé sp^2



Quatre électrons de valence de l'atome de carbone assurent deux liaisons **σ** et deux liaisons **π** avec deux atomes d'oxygène.

Donc la molécule est de type AX_2 de forme linéaire.

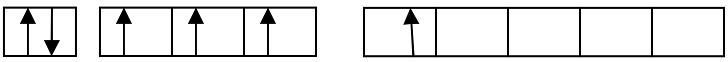


$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = 0$$

SO_2

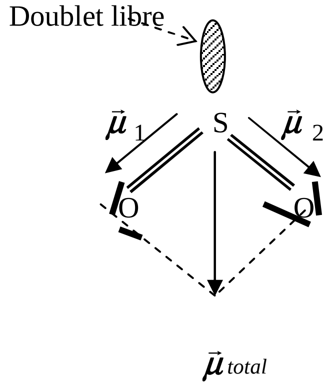
S (Z = 16) : (Ne) $3s^2\ 3p^4 3d^0$

(m+n) = ½(6+2-2) + ½(0-0) = 6/2 = 3 n=2 → m=1

S* 

Six électrons de valence de soufre assurent deux liaisons **σ** et deux liaisons **π** avec deux atomes d'oxygène.

Il reste un doublet libre. Donc la molécule est de type AX_2E plane en forme de V.



$$\vec{\mu}_{total} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \neq 0$$

L'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, la liaison S-O est polarisé. Il existe donc un moment dipolaire $\vec{\mu}_{SO}$ ayant pour direction chaque liaison S-O, le sens étant par convention dirigé des charges positives vers les charges négatives.

En faisant la somme des deux vecteurs $\vec{\mu}_{SO}$, on obtient le moment dipolaire $\vec{\mu}_{SO_2}$ de la molécule qui est dirigé suivant la bissectrice de l'angle OSO.

Exercice V. 5. 4.

O(Z = 8) : $1s^2$ **$2s^2$ $2p^4$**

S(Z = 16) : (Ne) **$3s^2$ $3p^4$**

Se(Z = 34) : (Ar) $3d^{10}$**$4s^2$ $4p^4$**

Te(Z = 52) : (Kr) $4d^{10}$**$5s^2$ $5p^4$**

H_2O ; H_2S ; H_2Se et H_2Te sont des molécules de type AX_2E_2 de forme en V

D'après la théorie de Gyllespie, plus l'atome central est électronégatif, plus les angles de liaison sont grands. Les électrons de la liaison sont plus attirés vers l'atome central et la force de répulsion entre les électrons augmente, entrainant une ouverture de l'angle.

L'électronégativité des atomes O, S, Se et Te varie dans le sens : $\chi(O) > \chi(S) > \chi(Se) > \chi(Te)$

D'où : $H\hat{O}H \succ H\hat{S}H \succ H\hat{S}eH \succ H\hat{T}eH$

Exercice V. 5. 5.

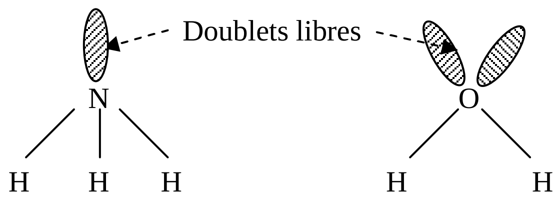
NH_3

N (Z = 7) :$1s^2$ **$2s^2$ $2p^3$** Cinq électrons de valence

(m+n) = ½(5+3-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4 n=3 → m=1

La molécule NH_3 est de type AX_3E de forme en pyramide triangulaire.

La molécule H_2O est de type AX_2E_2 de forme en V (voir exercice V.5.1)



D'après la théorie de Gillespie, un doublet libre occupe plus d'espace qu'une paire liante.

Ce qui explique que l'angle $H\hat{N}H$ est supérieur à l'angle $H\hat{O}H$

Exercice V. 5. 6.

BCl_3 et BF_3

B (Z = 5) $1s^2$ **$2s^2$ $2p^1$**

(m+n) = ½(3+3-0) + ½(0-0) = 6/2 = 3 n=3 → m=0

Trois électrons de valence du bore assurent trois liaisons **σ** avec trois atomes de chlore ou de fluor.

Donc les molécules **BCl_3** et **BF_3** sont de type AX_3 de forme triangulaire plane. Nous savons que, plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent. L'électronégativité des atomes de fluor étant supérieure à celle des atomes de chlore, la valeur de l'angle $F\hat{B}F$ est donc inférieure à celle de l'angle $Cl\hat{B}Cl$

Exercice V. 5. 5. 7.

L'électronégativité des atomes F, Cl, Br, I varie dans le sens : $\chi(F) > \chi(Cl) > \chi(Br) > \chi(I)$

Nous savons que plus l'électronégativité des atomes liés est élevée, plus les angles de liaison entre deux paires liantes diminuent, d'où :

$$F\hat{P}F \prec Cl\hat{P}Cl \prec Br\hat{P}Br \prec I\hat{P}I$$

97°8   100°3   101°   102°

Exercice V. 5. 5. 8.

Les molécules SCl_2 et OCl_2

SCl_2

S (Z = 16) : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ **$3s^2\ 3p^4\ 3d^0$**

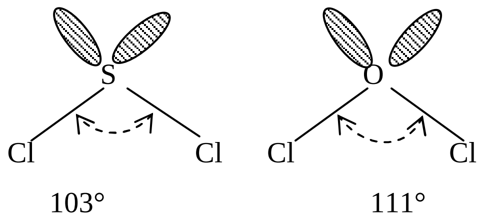
(m+n) = ½(6+2-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4   n=2 → m=2

OCl_2

O(Z = 8) : $1s^2$ **$2s^2\ 2p^4$**

(m+n) = ½(6+2-0) + ½(0-0) = 8/2 = 4   n=2 → m=2

Deux doublets libres sur l'oxygène ou sur le soufre. Les molécules SCl_2 et OCl_2 sont de type AX_2E_2.



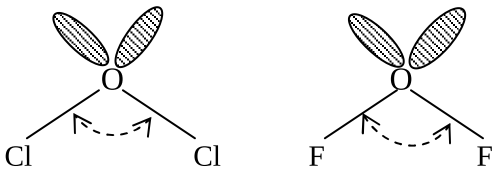
L'électronégativité du soufre est inférieure à celle de l'oxygène :

$$\chi(S) < \chi(O).$$

Quand l'électronégativité de l'atome central augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par cet atome.

La répulsion entre les doublets liants est plus forte, et par conséquences, l'angle augmente.

Les molécules OCl_2 et OF_2 :

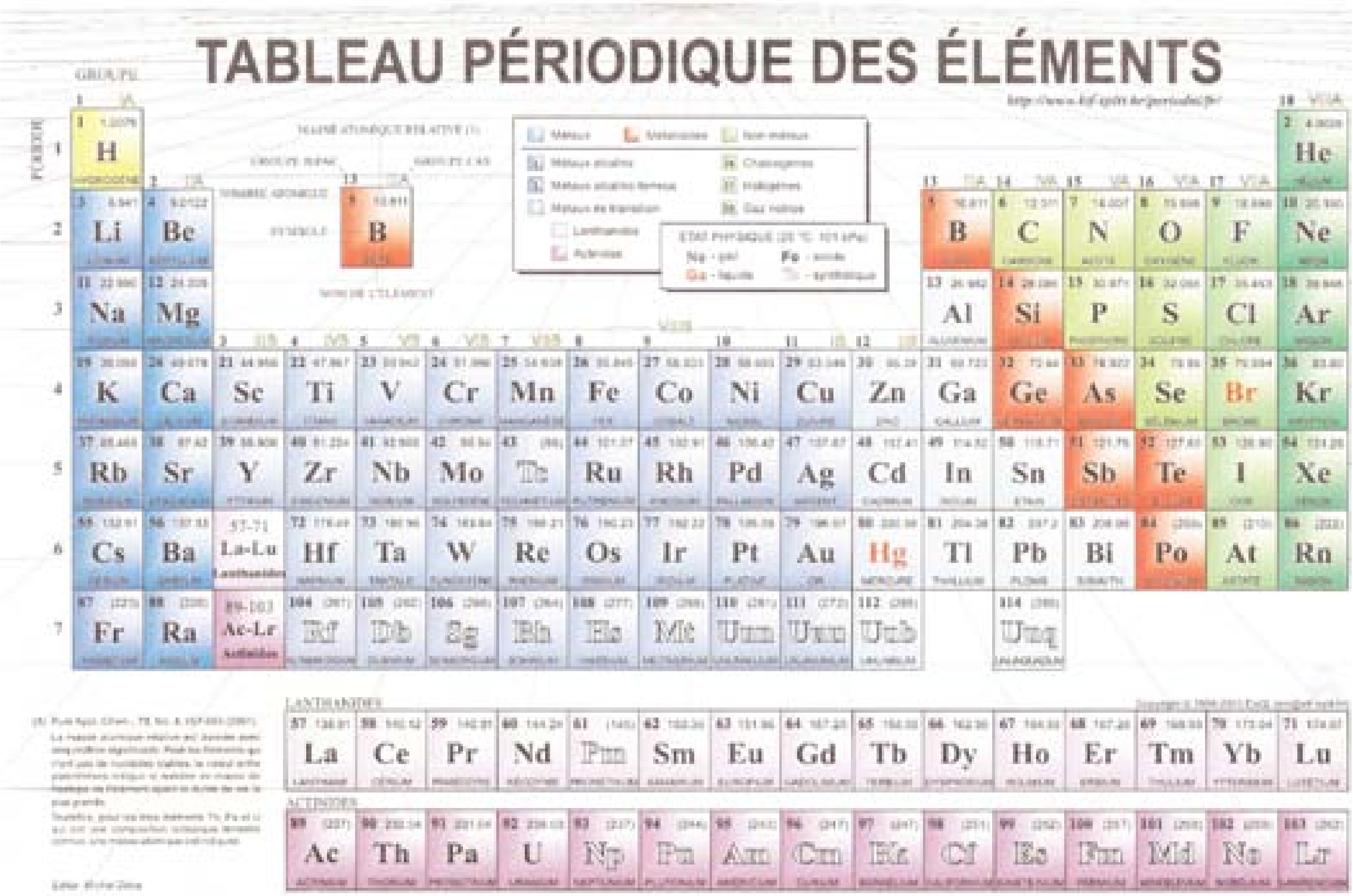


111°   102°

L'électronégativité du fluor est supérieure à celle du chlore : $\chi(F) > \chi(Cl)$.

Quand l'électronégativité des atomes liés augmente, les doublets de la liaison sont plus attirés par ces atomes.

La répulsion entre les doublets devient plus faible et par conséquences, l'angle diminue.


TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS
H He
Li Be B C N O F Ne
Na Mg Al Si P S Cl Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr Y Zr Nb Mo Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe
Cs Ba La-Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn
Fr Ra Ac-Lr
La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
Ac Th Pa U